

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko–technologická
Ústav energetických materiálů

Estery nitrobenzoových kyselin s diethylenglykolem
Bc. Jakub Moravec

Diplomová práce
2020

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Energetic Materials

Esters of nitrobenzoic acids and diethylene glycol

Bc. Jakub Moravec

Thesis

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Jakub Moravec
Osobní číslo:	C18478
Studijní program:	N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Teorie a technologie výbušin
Téma práce:	Estery nitrobenzových kyselin s diethylenglykolem
Zadávající katedra:	Ústav energetických materiálů

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši na téma esterů diethylenglykolu s nitrobenzovými kyselinami, rozšířenou o rešerši příbuzných látek a reakcí využitelných k přípravě diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů).
2. Vyberte vhodné látky pro praktickou přípravu, látky připravte a změřte vybrané fyzikální a výbušinářské vlastnosti související s jejich potencionálním využitím.
3. Výsledky zpracujte formou diplomové práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Zdeněk Jalový, Ph.D.**
Ústav energetických materiálů
Oponent diplomové práce: **Mgr. Radovan Skácel, Ph.D.**
Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. Miloš Ferjenčík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Prohlašuji, že jsem tuto práci 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.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat panu doc. Ing. Zdeňku Jalovému, Ph.D. za vedení a neocenitelnou pomoc a ochotu po celou dobu diplomové práce. Poděkování patří i doc. Ing. Robertu Matyášovi, PhD. Zejména za konzultace v oblasti citlivosti materiálů. Také bych chtěl poděkovat Lence Dubské, Monice Šubrtové, Ondřeji Vodochodskému a Milanu Jančíku za jejich pomoc, ochotu a vstřícnost při práci v laboratořích. Dále bych chtěl poděkovat ostatním pracovníkům Ústavu energetických materiálů, svým přátelům a rodině.

ANOTACE

Cílem této diplomové práce bylo připravit estery diethylenglykolu a nitrobenzoových kyselin. Byla zpracována rešerše přípravy esterů diethylenglykolu s nitrobenzoovými kyselinami, rozšířenou o rešerši příbuzných látek. Estery byly připraveny reakcí příslušných benzoylchloridů s diethylenglykolem. Rovněž byly připraveny 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát. U připravených látek byly stanoveny fyzikální vlastnosti a citlivostní parametry, jejichž hodnoty jsou důležité při jejich potencionální aplikaci ve výbušinářském průmyslu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Esterifikace nitrobenzoylchloridů, diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty), azidace, aditiva bezdýmných prachů

TITLE

Esters of nitrobenzoic acids and diethylene glycol

ANNOTATION

The aim of this thesis was to prepare esters of diethylene glycol and nitrobenzoic acids. A search for the preparation of esters of diethylene glycol with nitrobenzoic acids was carried out, extended by a search for related substances. Esters were prepared by reaction of the appropriate benzoyl chlorides with diethylene glycol. 2-(2-Azidoethoxy)ethyl 3,5-dinitrobenzoate and 2-(2-azidoethoxy)ethyl 4-nitrobenzoate were also prepared. The physical properties and sensitivity parameters of the prepared substances were measured, the parameters of which are important in their potential application in the explosives industry.

KEYWORDS

Esterification of nitrobenzoyl chlorides, diethylene glycol bis(nitrobenzoates), azidation, smokeless powder additives

OBSAH

Úvod	14
1. Teoretická část.....	16
1.1 Estery diethylenglykolu a nitrobenzoových kyselin.....	16
1.1.1 Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát)	16
1.1.2 Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)	16
1.1.3 Diethylenglykol-bis(2,4-dinitrobenzoát)	17
1.1.4 Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)	17
1.2 Estery ethylenglykolu s nitrobenzoovými kyselinami	18
1.2.1 Ethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát).....	18
1.2.2 Ethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát).....	18
1.2.3 Ethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát).....	19
1.2.4 Ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát).....	19
1.3 Estery triethylenglykolu s nitrobenzoovými kyselinami	20
1.3.1 Triethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát).....	20
1.3.2 Triethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát).....	20
1.3.3 Triethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)	21
1.4 Estery triethanolaminu s nitrobenzoovými kyselinami	21
1.4.1 Triethanolamin-tris(4-nitrobenzoát)	21
1.4.2 <i>N,N</i> -bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethyl-4-nitrobenzoát	22
2. Praktická část.....	23
2.1 Přípravy diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů).....	26
2.1.1 Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)	26
2.1.2 Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát)	27
2.1.3 Diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát)	30
2.1.4 Příprava diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu).....	32
2.2 Pokus o přípravu diethylenglykolnitrobenzoátů	34
2.2.1 Pokus o přípravu diethylenglykol-4-nitrobenzoátu	34
2.2.2 Pokus o přípravu diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoátu	37

2.3	Přípravy 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátů	38
2.3.1	Příprava 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu	38
2.3.2	Příprava 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu	39
2.4	Reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátů	40
2.4.1	Příprava 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu	40
2.4.2	Příprava 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu	41
2.4.3	Reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu s dusičnanem stříbrným, analogický postup	42
2.4.4	Reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu s dusičnanem stříbrným	42
2.4.5	Pokus o přípravu 2-(2-iodethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu, analogický postup	42
2.4.6	Pokus o přípravu 2-(2-iodethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu, analogický postup	43
2.4.7	Azidace za katalýzy tetraethylamonium bromidem	43
3.	Výsledky a diskuze	44
3.1	Přípravy	44
3.2	Teploty tání, diferenční termická analýza, hustoty	49
3.3	Tenkovrstvá a kapalinová chromatografie	51
3.4	Citlivostní parametry	52
3.5	Skenovací elektronová mikroskopie	53
3.6	Analýza infračervených a Ramanových spekter	54
4.	Závěr	58
5.	Literatura	59
6.	Přílohy	61
	Příloha A. Používané názvosloví esterů nitrobenzoových kyselin s vícesytnými alkoholy	61
	Příloha B. Fotografie destiček pro test citlivosti na tření	62
	Příloha C. Infračervená a Ramanova spektra	64
	Příloha D. DTA	78
	Příloha E. Fotografie krystalů, SEM	82
	Příloha F. Fotografie aparatury: příprava diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)	86

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Obecný vzorec diethylenglykol-(poly)nitrobenzoátů	14
Obrázek 2	Obecný vzorec triethylenglykol-(poly)nitrobenzoátů	14
Obrázek 3	Strukturní vzorec diethylenglykol-dibenzoátu	15
Obrázek 4	Rovnice přípravy diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)	16
Obrázek 5	Rovnice přípravy diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu)	17
Obrázek 6	Rovnice přípravy diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) z 3,5-dinitrobenzoylchloridu	17
Obrázek 7	Rovnice přípravy diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) z kyseliny 3,5-dinitrobenzoové za využití butyl titanátu	18
Obrázek 8	Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(2-nitrobenzoátu)	18
Obrázek 9	Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)	19
Obrázek 10	Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu)	19
Obrázek 11	Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu)	19
Obrázek 12	Rovnice přípravy triethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)	20
Obrázek 13	Rovnice přípravy triethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu)	20
Obrázek 14	Rovnice přípravy triethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu)	21
Obrázek 15	Rovnice přípravy triethanolamin-tris(4-nitrobenzoátu)	21
Obrázek 16	Rovnice přípravy <i>N,N</i> -bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethyl-4-nitrobenzoátu	22
Obrázek 17	Rovnice přípravy DEG-bis(nitrobenzoátů) z příslušných nitrobenzoylchloridů	45
Obrázek 18	Návrh příprav nitroesterů a azidů z diethylenglykolnitrobenzoátů	46
Obrázek 19	Rovnice přípravy 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátů	47
Obrázek 20	Rovnice přípravy 2-(2-azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoátů	48
Obrázek 21	Návrh přípravy 2-[(2-nitroxy)ethoxy]ethyl-nitrobenzoátů	48
Obrázek 22	Výsledky citlivostních zkoušek diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) v N	53
Obrázek 23	Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát kontaminovaný triethylamin hydrochloridem	57

SEZNAM TABULEK

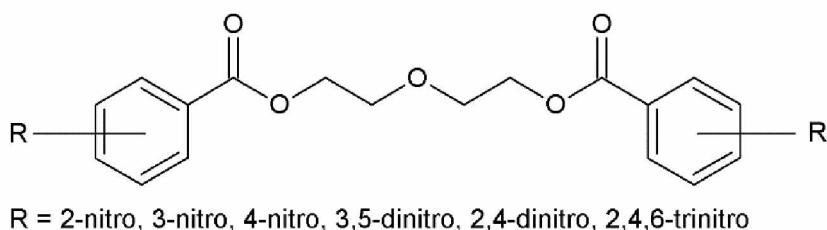
Tabulka 1 Čistota a dodavatelé použitých chemikálií.....	25
Tabulka 2 Výtěžky jednotlivých příprav diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů).....	46
Tabulka 3 Výtěžky příprav chlorderivátů a azidoderivátů.....	47
Tabulka 4 Teploty tání připravených látek	49
Tabulka 5 DTA charakteristiky připravených látek.....	50
Tabulka 6 Hustoty připravených látek	50
Tabulka 7 Retenční časy vzorků na HPLC a retenční faktory pro TLC	52
Tabulka 8 Valenční vibrace nitroskupin a karbonylových skupin připravených látek	55

Přehled použitých zkratk a symbolů

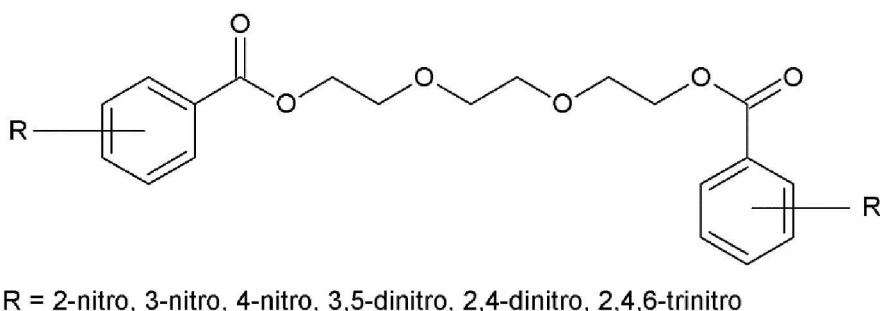
DTA	Diferenční termická analýza
FCHT	Fakulta chemicko-technologická
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
ÚEnM	Ústav energetických materiálů
Upa	Univerzita Pardubice
DEG	diethylenglykol
<i>syst.</i>	systematický (u názvosloví),
<i>semisyst.</i>	semisystematický (u názvosloví)
t. t.	teplota tání
TLC	tenkovrstvá chromatografie
R _f	retardační (zpomalovací) faktor (u TLC)

ÚVOD

Diethylenglykol a triethylenglykol-bis(nitrobenzoáty)¹ (Obrázek 1 a Obrázek 2) se používají jako meziprodukty výroby diethylenglykol a triethylenglykol-bis(poly-aminobenzoátů), které mají použití ve výrobě polymerů polyurethanů jako vytvrzovací činidla. Současně vhodně prodlužují dobu zpracovatelnosti polyurethanů před jejich vytvrzením za vyšších teplot. Tyto polyethylenglykol-bis(poly-aminobenzoáty) se připravují redukcí výchozích polyethylenglykol-bis(poly-nitrobenzoátů) práškovým železem v kyselině octové. [1]



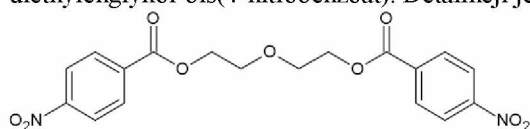
Obrázek 1 Obecný vzorec diethylenglykol-(poly)nitrobenzoátů



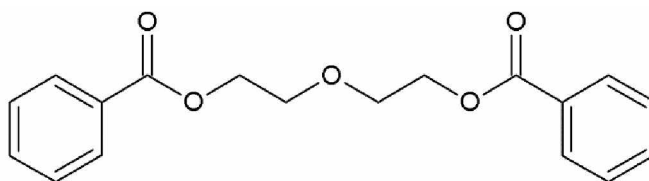
Obrázek 2 Obecný vzorec triethylenglykol-(poly)nitrobenzoátů

Použití polyethylenglykol-bis(poly-nitrobenzoátů) v oblasti výbušnin se nabízí jako aditiva do bezdýmných prachů. V současnosti jsou nitroderiváty esteru diethylenglykolu a kyseliny benzoové jsou testovány jako tzv. deterenty. Což jsou látky sloužící k povrchové úpravě zrn bezdýmného střelného prachu. Účelem povrchové úpravy je zpomalení hoření povrchových vrstev prachu, s cílem zlepšení balistického chování. Pro průběh výstřelu ve výkonné zbrani je důležité, aby náplň střelného

¹ V našem případě používáme semisystematické názvosloví typu alkohol-polynitrobenzoát, které je u polyglykolů nejčastěji používáno v literatuře. Systematický název esteru 4-nitrobenzoové kyseliny a diethylenglykolu, který například generuje program Chemskech je oxidietan-2,1-diyl bis(4-nitrobenzoát); v diplomové práci je používán název diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát). Detailněji je používané názvosloví rozepsáno v příloze A, strana 61.



prachu hořela zpočátku pomalu a aby se rychlost hoření postupně zvyšovala. Zkoumané látky umožňují zpomalení hoření, a jelikož jsou současně nositeli, pro výstřel využitelného kyslíku, neochuzují energeticky střelný prach, tak jako doposud užívané deterenty (jako jsou centrality a akardity). Vyšší energetický obsah náplně pak snižuje její hmotnost, což umožňuje lépe řešit náplně konkrétní munice. Zároveň se jedná o unikátní použití těchto látek, které doposud nebylo publikováno. Důvodem jejich testování je jejich chemická a fyzikální analogie s již ověřeným deterentem, kterým je diethylenglykol-dibenzoát² (Obrázek 3). [2]



Obrázek 3 Strukturální vzorec diethylenglykol-dibenzoátu

Benzenové jádro umožňuje zavedení jedné, dvou až třech stabilních nitroskupin. V pohledu celé molekuly, obsahující dvě benzenová jádra, to pak může být dvě až šest nitroskupin. Vhodné monoderiváty na benzenovém jádře jsou 2-nitro, 3-nitro, 4-nitro, z dinitroderivátů 3,5-dinitro a 2,4-dinitro a z trinitroderivátů je to 2,4,6-trinitro.

Existuje a dlouhá léta byl úspěšně používán želatinátor nitrocelulózy, kterým je 2,4-dinitrotoluen³. Jeho použití však již dnes naráží na legislativní omezení z důvodu negativního působení na lidské zdraví. Naproti tomu želatinační schopnosti diethylenglykol-dibenzoátu jsou dány především obsahem etherových a esterových funkcí ve struktuře molekuly. [2]

Cílem diplomové práce je vytipovat vhodné látky ze skupiny esterů diethylenglykolu s nitrobenzoovými kyselinami, vybrat vhodnou metodu přípravy, připravit látky a stanovit jejich fyzikální vlastnosti a citlivostní parametry.

² Diethylenglykol-dibenzoát je v čistém stavu nízko tající pevná látka s teplotou tání 33,5°C a teplotě varu 280°C [3]. Komerčně dostupný je v 90% čistotě, kdy je za běžných podmínek kapalný [www.sigmaaldrich.com]

³ 2,4-Dinitrotoluen je pevná látka o bodu tání 70,5°C. [3]

1. TEORETICKÁ ČÁST

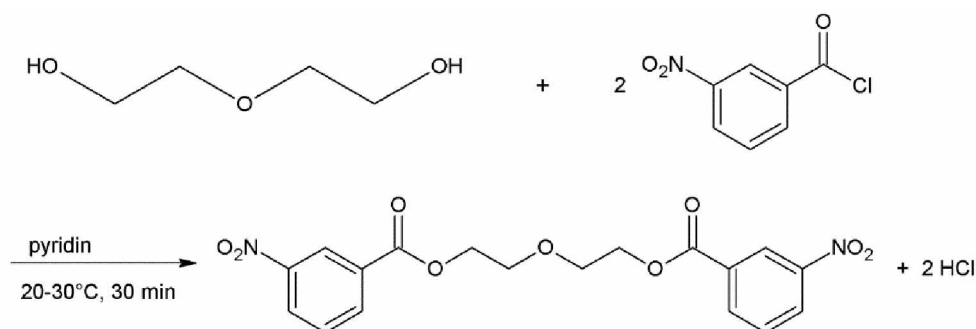
V této části je uveden přehled příprava esterů ethylenglykolu a diethylenglykolu s nitrobenzoovými kyselinami⁴. V rámci hledání využitelných postupů přípravy a porovnání vlastností byla rešerše rozšířena o vybrané postupy přípravy esterů ethylenglykolu, triethylenglykolu a nitrobenzoových kyselin a dále esterů triethanolaminu s nitrobenzoovými kyselinami.

1.1 Estery diethylenglykolu a nitrobenzoových kyselin

Uvedeny jsou estery diethylenglykolu a nitrobenzoových kyselin, které byly nalezeny v literatuře⁵. Obecný vzorec je uveden na obrázku 1, strana 14.

1.1.1 Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát)

Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát) lze připravit reakcí 3-nitrobenzoylchloridu s diethylenglykolem v prostředí pyridinu (Obrázek 4), kdy 3-nitrobenzoylchlorid je pomalu přikapáván do reakční směsi po dobu 30 minut. [6]



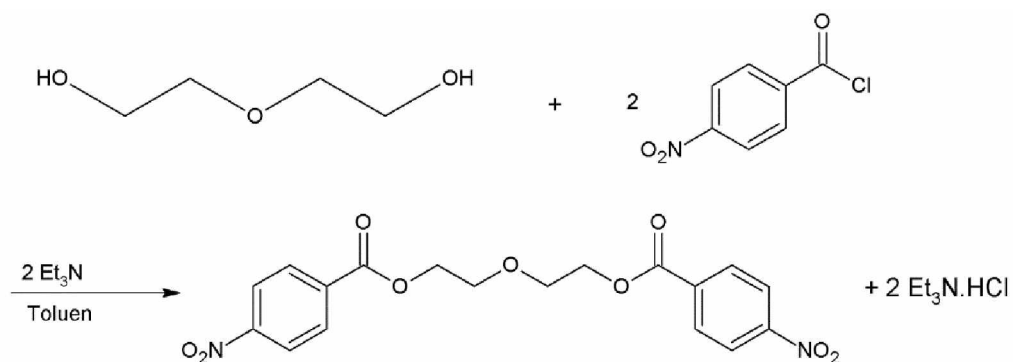
Obrázek 4 Rovnice přípravy diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)

1.1.2 Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)

Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát) lze připravit reakcí 4-nitrobenzoylchloridu se stechiometrickým množstvím diethylenglykolu a v prostředí toluenu a triethylaminu (Obrázek 5), pyridinu, nebo v prostředí benzenu nebo dimethylformamidu. Další možností je přidávat roztok diethylenglykolu a 7,5% hydroxidu sodného do roztaveného 4-nitrobenzoylchloridu. [1, 5–7]

⁴Pojmem „nitrobenzoová kyselina“ se míní mono, di, tri, teoreticky až hexanitrobenzoové kyseliny.

⁵V literatuře nebyly nalezeny zmínky o diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoátu) a diethylenglykol-bis(2,4,6-trinitrobenzoátu).



Obrázek 5 Rovnice přípravy diethylglykol-bis(4-nitrobenzoátu)

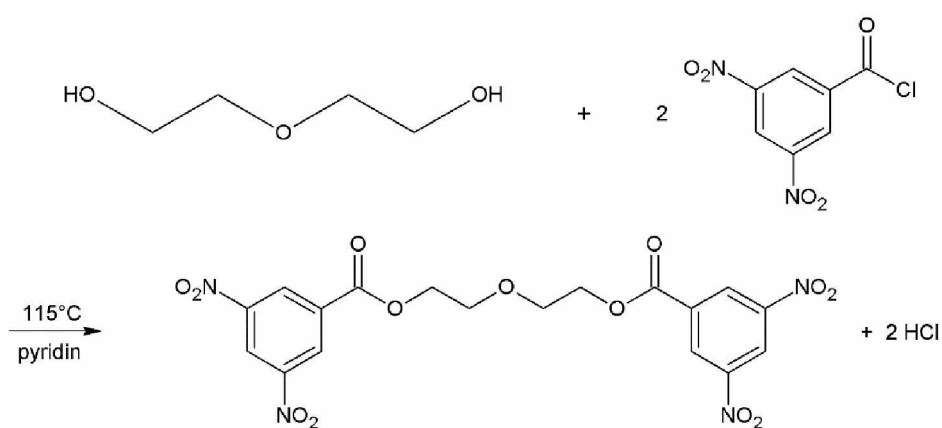
Lze také využít reakci 4-nitrobenzoové kyseliny s diethylglykolem za katalýzy *p*-toluensulfonovou kyselinou. [6]

1.1.3 Diethylglykol-bis(2,4-dinitrobenzoát)

Zmínka o přípravě z 2,4-dinitrobenzoylchloridu a diethylglykolu v prostředí pyridinu je uvedena v práci, bez uvedení výtěžku a podmínek. [8]

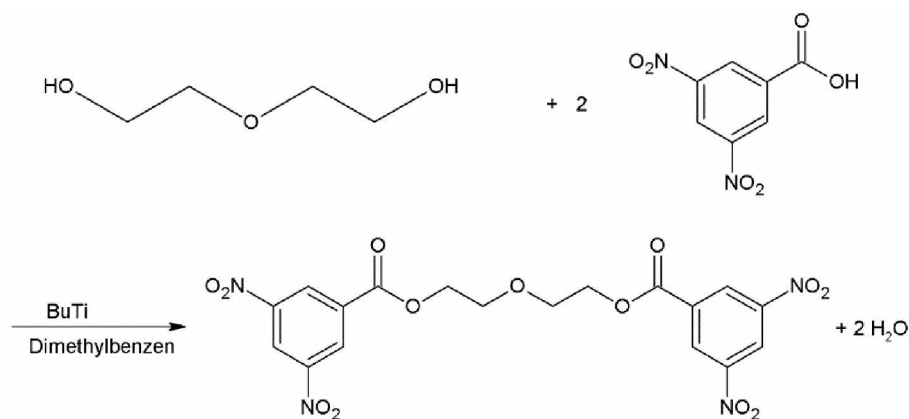
1.1.4 Diethylglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)

Diethylglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát) lze připravit reakcí 3,5-dinitrobenzoylchloridu s diethylglykolem v prostředí pyridinu (Obrázek 6) nebo benzenu v zásaditém prostředí. Diethylglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát) je pevná látka s bodem tání 150°C. Reakce se používá k identifikaci vícemocných alkoholů, jejichž převedením na pevné estery je lze identifikovat jako pevné látky s rozdílnými body tání. [7, 9]



Obrázek 6 Rovnice přípravy diethylglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) z 3,5-dinitrobenzoylchloridu

U přípravy lze vyjít z 3,5-dinitrobenzoové kyseliny, esterifikace s diethylglykolem se provádí za katalýzy butyl-titanoátem. Reakční doba je 100 minut a uváděný výtěžek je nad 90 % (Obrázek 7). [10]

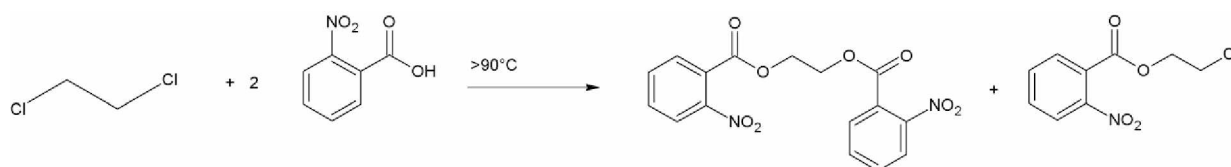


Obrázek 7 Rovnice přípravy diethylglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) z kyseliny 3,5-dinitrobenzoové za využití butyl titanátu

1.2 Estery ethylglykolu s nitrobenzoovými kyselinami

1.2.1 Ethylglykol-bis(2-nitrobenzoát)

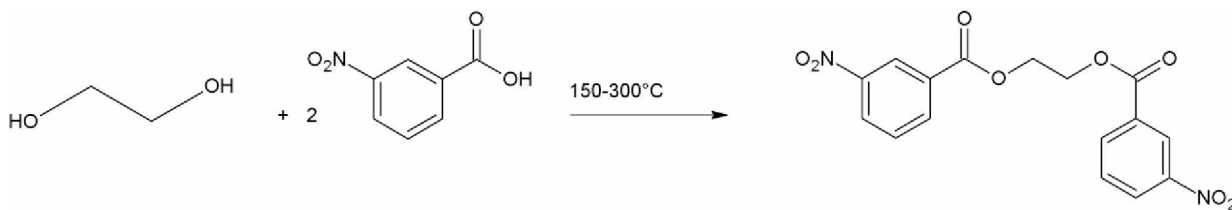
Reakcí 1,2-dichloethanu s kyselinou 2-nitrobenzoovou v prostředí dimethylsulfoxidu při teplotě nad 90°C vzniká ethylglykol-bis(2-nitrobenzoát) jako vedlejší produkt výroby 2-chlorethyl-2-nitrobenzoátu ve výtěžku 49 % (Obrázek 8). [11]



Obrázek 8 Rovnice přípravy ethylglykol-bis(2-nitrobenzoátu)

1.2.2 Ethylglykol-bis(3-nitrobenzoát)

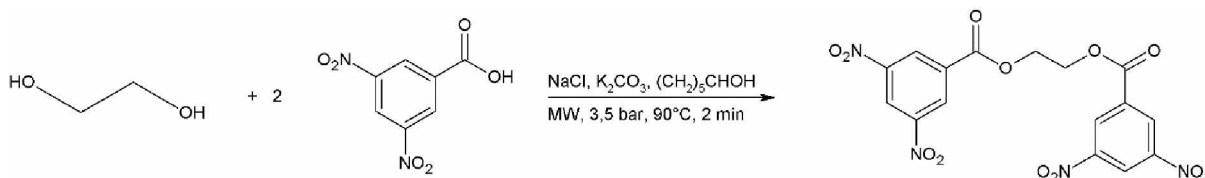
Ethylglykol-bis(3-nitrobenzoát) lze připravit z kyseliny 3-nitrobenzoové a ethylglykolu při teplotě 150–300°C (Obrázek 9). Po přečištění surového produktu a rekrystalizaci je získán produkt s výtěžkem 90 %. [12]



Obrázek 9 Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)

1.2.3 Ethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)

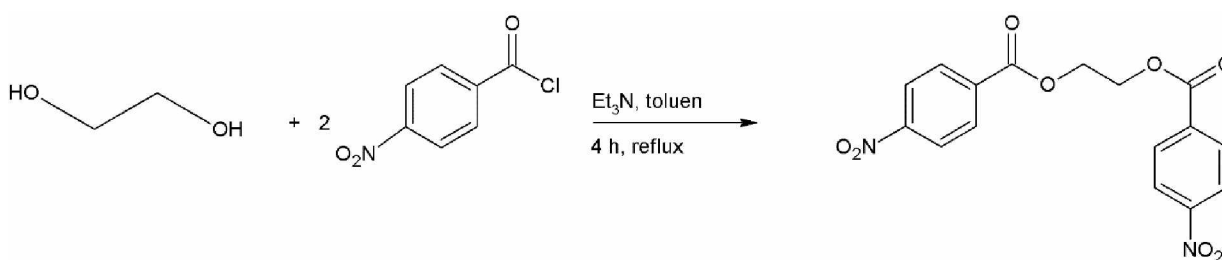
Ethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát) lze připravit v pevné fázi v mikrovlnném reaktoru reakcí 3,5-dinitrobenzoylchloridu s ethylenglykolem v nadbytku chloridu sodného a za přítomnosti uhličitanu draselného a cyklohexanolu. Reakce probíhá dvě minuty a výtěžek reakce je 76 % (Obrázek 10). [13]



Obrázek 10 Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) (MW = mikrovlnné záření)

1.2.4 Ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)

Reakcí 4-nitrobenzoylchloridu se stechiometrickým množstvím diethylenglykolu v prostředí toluenu a triethylaminu v inertní atmosféře argonu lze připravit ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát) s výtěžkem 92 %. 4-Nitrobenzoylchlorid také reaguje s ethylenglykolem a triethylaminem při laboratorní teplotě, kdy výtěžek dosahuje 35 % (Obrázek 11). [14, 15]

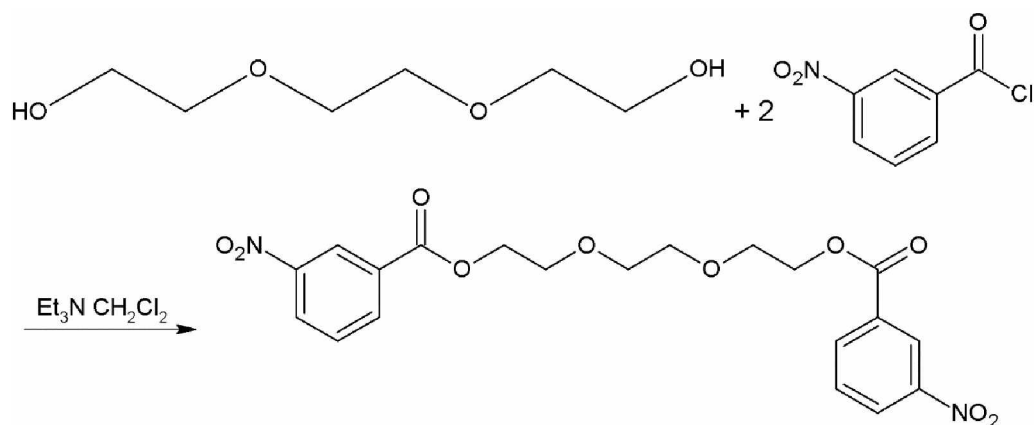


Obrázek 11 Rovnice přípravy ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu)

1.3 Estery triethylglykolu s nitrobenzoovými kyselinami

1.3.1 Triethylglykol-bis(3-nitrobenzoát)

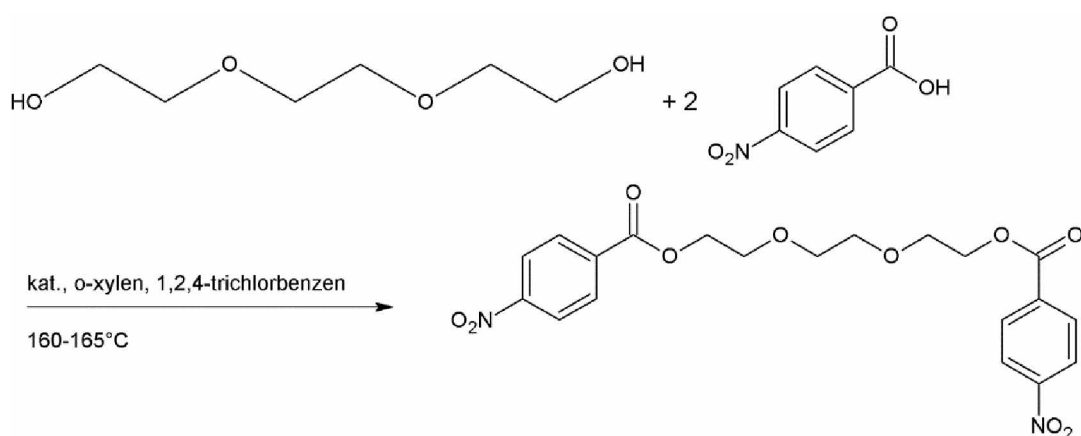
Triethylglykol-bis(3-nitrobenzoát) lze připravit přidáním triethylglykolu v dichlormethanu, do 3-nitrobenzoylchloridu a triethylaminu rozpuštěných v dichlormethanu. Výtěžek reakce je 50 % (Obrázek 12). [16]



Obrázek 12 Rovnice přípravy triethylglykol-bis(3-nitrobenzoátu)

1.3.2 Triethylglykol-bis(4-nitrobenzoát)

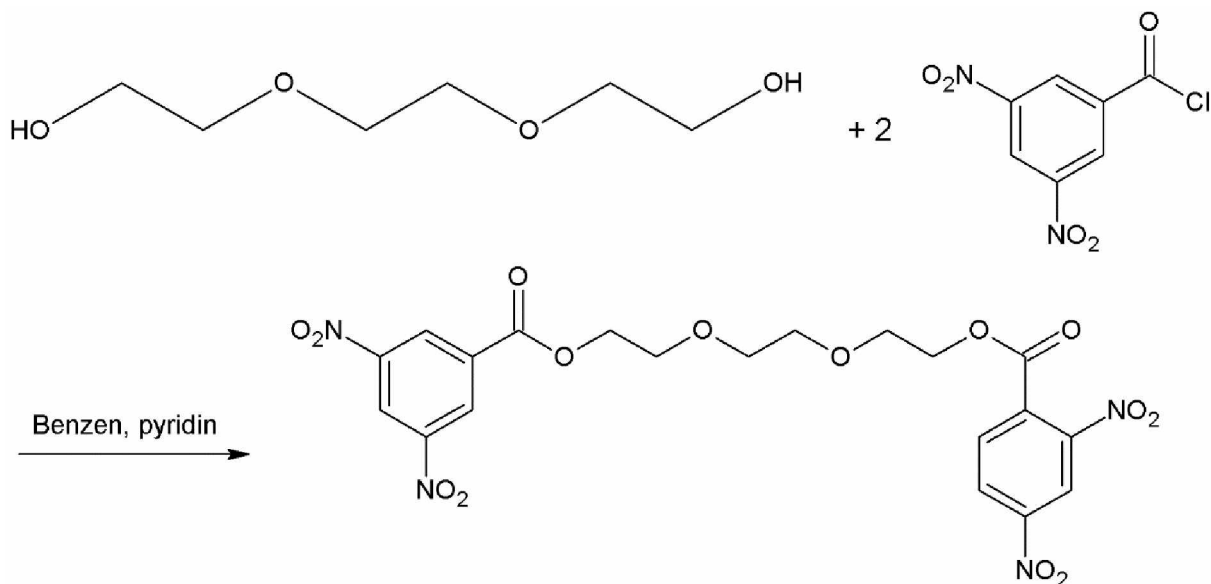
Triethylglykol-bis(4-nitrobenzoát) lze připravit dávkováním 4-nitrobenzoové kyseliny do triethylglykolu v prostředí 1,2,4-trichlorbenzenu a *o*-xylenu při teplotě 160–165°C za katalýzy butyl-titanátem nebo kyselinou sírovou (Obrázek 13). [17]



Obrázek 13 Rovnice přípravy triethylglykol-bis(4-nitrobenzoátu) (kat = H₂SO₄ nebo Ti(OBu)₄)

1.3.3 Triethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)

Triethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát) lze připravit přikapáváním 3,5-dinitrobenzoylchloridu rozpuštěným v benzenu a pyridinu do triethylenglykolu zředěným benzenem. (Obrázek 14). V postupu není uveden výtěžek reakce. [18]

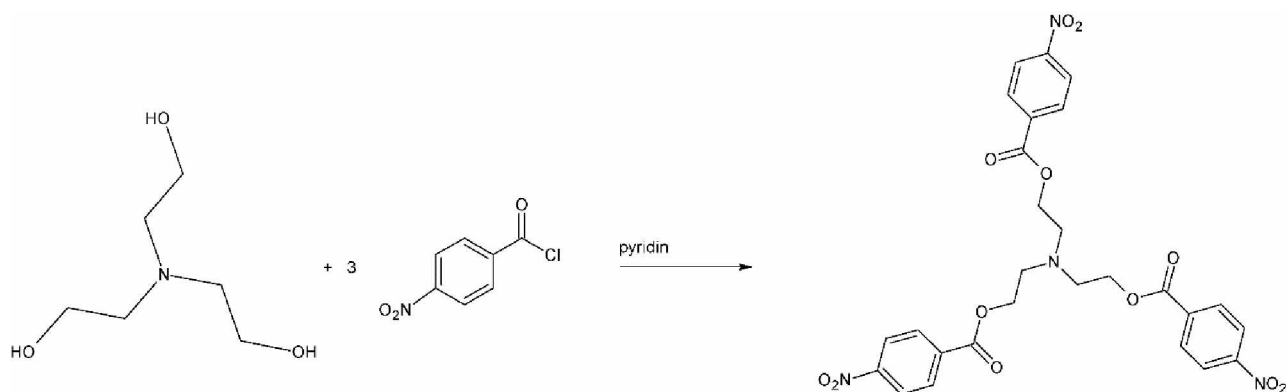


Obrázek 14 Rovnice přípravy triethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu)

1.4 Estery triethanolaminu s nitrobenzoovými kyselinami

1.4.1 Triethanolamin-tris(4-nitrobenzoát)

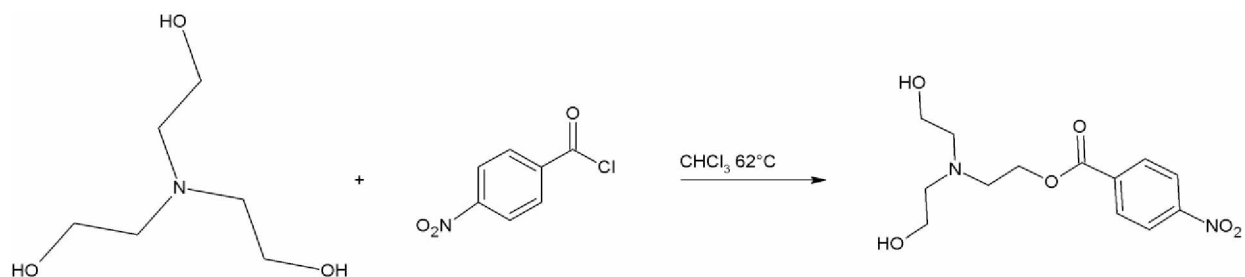
Triethanolamin-tris(4-nitrobenzoát) lze připravit z triethanolaminu a 4-nitrobenzoylchloridu v prostředí bezvodého pyridinu (Obrázek 15). [19]



Obrázek 15 Rovnice přípravy triethanolamin-tris(4-nitrobenzoátu)

1.4.2 *N,N*-bis(2-Hydroxyethyl)-2-aminoethyl-4-nitrobenzoát

N,N-bis(2-Hydroxyethyl)-2-aminoethyl-4-nitrobenzoát lze připravit přidáním 4-nitrobenzoylchloridu do triethanolaminu v prostředí trichlormethanu při teplotě 62°C (Obrázek 16). [20]



Obrázek 16 Rovnice přípravy *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethyl-4-nitrobenzoátu

2. PRAKTICKÁ ČÁST

Použité přístroje a techniky pro analýzy

Teploty tání byly měřeny na Koflerově bloku, výrobce Nagema, NDR, bez předchozí kalibrace.

Elementární analýza byla prováděna na automatickém elementárním analyzátoru Vario MICRO Cube firmy Elementar (Langensfeld, Německo). Pracováno bylo v CHNS módu se základní kalibrací na sulfanilamid, navážky vzorků byly 1-2 mg. Obsah chloru byl stanoven titrací hydroxykyanidem rtuťnatým, podle Schönigera na Ústavu organické chemie a technologie Univerzity Pardubice. Limit stanovení chloru touto metodou je 0,3 % hmotnostních.

Záznamy diferenciální termické analýzy (DTA) byly získány měřením na přístroji DTA 550Ex, výrobce OZM Research, vzorky byly v omezeném kontaktu se vzdušnou atmosférou a rychlost zahřívání byla 5°C.min⁻¹. Navážky vzorků k analýze byly 50 mg.

Infračervená spektra (FTIR) byla měřena na přístroji Nicolet iS50 FT-IR (Thermo Scientific), za použití jednodrazového diamantového ATR nástavce (PIKE, USA). Měření byla prováděna v rozsahu 4000–400 cm⁻¹, počet skenů byl 64 a rozlišení 4 cm⁻¹. Pro obsluhu přístroje a práci se spektry byl využit program Omnic 9 (Thermo Scientific).

Ramanova spektra byla měřena na přístroji Nicolet iS50 s nástavcem Raman iS50, rozlišení 4 cm⁻¹, počet skenů 128. Výkon laseru byl 50 mW a vlnová délka $\lambda=1064$ nm. Pro obsluhu přístroje a práci se spektry byl využit program Omnic 9 (Thermo Scientific).

Ke stanovení hustoty byl použit plynový héliový pyknometr Micrometrics AccuPyc II 1340 (MJ Micromeritics, Norcross, USA). Navážky vzorků se pohybovaly v rozmezí 1-3 g, váženo bylo na čtyři desetinná místa. Po ustálení teploty vzorku v pyknometru byla změřena hustota a zaznamenána teplota měření. Pro každou látku bylo měřeno na 10 měřících cyklů a výsledná hustota je jejich průměrnou hodnotou.

Citlivost vzorku ke tření byla měřena na přístroji BAM Friction Aparatus FSA-12 firmy OZM Research. K měření byly použity destičky rozměru 25x25 mm typu BFST-Pt-100 a kuličky typu BFST-Pn-400.

Citlivost k nárazu byla měřena na pádovém kladivu BAM Fall Hammer BFH-12 firmy OZM Research, byla použita kladiva o váze 2 kg, 5 kg a 10 kg v závislosti na citlivosti vzorku. Testovací sestavy byly tvořeny objímkami BFH-SC-100 a válečky BFH-SR-200. Jako pozitivní reakce byl brán úplný rozklad testovaného vzorku.

Pro přípravu látek v množstvích desítek gramů byl použit duplikátorový reakční kotlík Reactor-Ready™ Lab Reactor o objemu 2 000 ml. K duplikátoru byl připojen oběhový termostat JULABO

FP40 naplněný methylsilikonovým olejem M15. Kombinací vlastností termostatu a použitého oleje lze teoreticky dosáhnout pracovních teplot -35–150°C.

Pro chromatografii na tenké vrstvě byly použity skleněné desky pro TLC (Adamant UV254) se zakotvenou fází oxidem křemičitým. Mobilní fáze byla n-hexan:aceton:trichlormethanu 6:1:3.

Pro analýzu vzorků metodou HPLC byl použit přístroj Agilent 1200 Series s odplyňovacím zařízením G1322A, pumpou G1311A, autosamplerem G1329, kolonovým termostatem G1316A a detektorem s diodovým polem G1315D. Materiál kolony C-18, kolona Separon SGX-C18, 4x250 mm s velikostí částic 5 µm. K ovládání přístroje, nastavování podmínek měření a vyhodnocení výsledků byl použit software ChemStation firmy Agilent. Podmínky měření byly následující: Mobilní fáze acetonitril:voda 60:40, průtok mobilní fáze 1 ml/min, nástřik vzorku 10 µl, teplota kolony 30°C. Doba měření 15 min. Vyhodnocení při vlnové délce 210 nm.

Bezpečnost

Při práci používat je nutné nosit ochranné brýle a rukavice. Aparatury jsou umístěné v zavřené a odtahované digestoři, stejně tak veškerá práce s chemikáliemi je prováděna v digestoři. Nitrobenzoylchloridy jsou látky toxické. U produktů toxicita není známa, lze předpokládat obdobnou toxicitu jako u aromatických nitrosloučenin. Toluén a další organická rozpouštědla mají narkotické účinky a může rovněž dojít k vzplanutí jak rozpouštědla, tak jejich par. Azid sodný je vysoce toxický, k otravě může dojít jak při požití, tak při doteku, či inhalaci. Reakcí azidu sodného s kyselinami se uvolňuje vysoce toxický a výbušný azoimid (kyselina azidovodíková, HN_3). Odpady po reakci obsahující azid sodný musí být před dalším nakládáním zbaveny přítomného azidu reakcí s dusitanem sodným, jak je uvedeno v postupu v kapitole 2.4.1, strana 40. Produkty obsahující nitroskupinu nebo azidoskupinu mají po zahřátí exotermní rozklad. Chemické čistoty a dodavatelé surovin jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Čistota a dodavatelé použitých chemikálií

Látka	Čistota	Dodavatel
Triethylamin	Čistý	Lach-Ner
Pyridin	p.a.	Penta Chrudim
Diethylenglykol	p.a.	Sigma-Aldrich
2-Nitrobenzoylchlorid	97 %	Sigma-Aldrich
3-Nitrobenzoylchlorid	98 %	Sigma-Aldrich
4-Nitrobenzoylchlorid	97 %	MERCK
3,5-Dinitrobenzoylchlorid	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
2-(2-Chlorethoxy)ethanol	99 %	Sigma-Aldrich
Isopropyl-acetát	$\geq 99,6$ %	Sigma-Aldrich
<i>N,N</i> -dimethylformamid	p.a.	Penta Chrudim
Azid sodný	99 %	Acros Organics
Dichlormethan	p.a.	Penta Chrudim
Toluén	p.a.	Lach-Ner

2.1 Přípravy diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů)

2.1.1 Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)

a) Příprava v gramovém množství [1]

Do trojhrdlé baňky o objemu 100 ml bylo předloženo 4,0g (37,7 mmol) diethylenglykolu, 7,6 g (75,4 mmol) triethylaminu a 20 ml toluenu. Do dělicí nálevky bylo předloženo 30 ml toluenu a 14,0 g (75,4 mmol) 4-nitrobenzoylchloridu. Trojhrdlá baňka, opatřená teploměrem, magnetickým míchadlem a zpětným chladičem, byla ponořena do směsi vody a ledu a za stálého míchání do ní byla opatrně přikapávána směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. Během přikapávání vzrostla viskozita směsi natolik, že bylo nutno přidat dalších 15 ml toluenu, aby magnetické míchadlo mohlo směs umíchat. Směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu byla přikapávána po dobu 90 minut. Poté byla směs míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. Reakční směs byla následně přefiltrována na fritě pro odstranění vysráženého triethylamin hydrochloridu (vzniklo 10,85 g látky; 104,5 %). Filtrát byl vložen do vakuové odparky pro odstranění toluenu z produktu. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Výtěžek diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) byl 12,47 g (83,1 %).

Teplota tání (*onset* DTA) 91,6°C.

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 54,08; H 3,94; N 6,53. chlor 1,62 %

b) Příprava v množství desítek gramů, modifikovaný postup [1]

Do 2 l kádinky bylo předloženo 350 ml toluenu, 40 g (377,0 mmol) diethylenglykolu a 76 g (754 mmol) triethylaminu. Kádinka byla umístěna do vodní lázně s ledem a vybavena mechanickým míchadlem. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny za laboratorní teploty přidáván roztok 140 g (754 mmol) 4-nitrobenzoylchloridu v 350 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 20°C. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Ohřev vodní lázně byl zajištěn ponorným vařičem s regulátorem teploty. Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu a vyloučená pevná látka byla zfiltrována. Dále byla pevná látka rozmíchána v 1 l vody a míchána při 50°C po dobu 1 hodiny a následně byla směs za horka přefiltrována na fritě a promyta vodou. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 94 g diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) (62 %).

Filtrát obsahující toluen a produkt byl zahuštěn na vakuové odparce pro odstranění toluenu a ponechán v digestoři po dobu 24 hodin. Následně byl produkt míchán s vodou o teplotě 50°C po dobu jedné hodiny, odfiltrován na fritě a promyt vodou. Bylo získáno 18 g (12 %) dalšího podílu diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu). Celkem bylo získáno 112 g produktu (74 %).

Teplota tání 97–99°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 95°C (literatura [1] 94–96°C). Exotherma DTA: *start* 285°C, *maximum* 332°C.

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,67; H 4,07; N 6,32, chlor < 0,3 %

Hustota: 1,4588 ± 0,0017 g/cm³ při teplotě 22,2°C

FTIR (cm⁻¹)⁶: 3108w (ν Ar-H), 3080w (ν Ar-H), 3054w (ν Ar-H), 2973w (ν CH₂), 2909w (ν CH₂), 2875w (ν CH₂), 2820w (ν CH₂), 1720s (ν C=O), 1607w (ν CC_{Ar}), 1599w (ν CC_{Ar}), 1519s (ν_{as.} NO₂), 1473w, 1439w (δ CH₂), 1425w (δ CH₂), 1410w, 1373w, 1348m (ν_{s.} NO₂), 1321m (ν_{s.} NO₂), 1267s (ν_{as.} CO-O-C), 1172w, 1126s (ν_{as.} C-O-C), 1096s (ν_{as.} C-O-C), 1077m, 1046m, 1032m, 1013m, 976w, 936m, 877m, 858m, 834m, 823m, 799m, 783m, 715s (δ_{oop} Ar-H), 672w, 627w, 538w, 501m, 427w.

Raman (cm⁻¹): 3085m (ν Ar-H), 3019w (ν Ar-H), 2974w (ν CH₂), 2927w (ν CH₂), 2909w (ν CH₂), 2883w (ν CH₂), 2822w (ν CH₂), 1732w (ν C=O), 1720w (ν C=O), 1598sh (ν CC_{Ar}), 1535w (ν_{as.} NO₂), 1519w (ν_{as.} NO₂), 1491w, 1440w (δ CH₂), 1354sh (ν_{s.} NO₂), 1279w, 1177w, 1129w, 1108s, 1095w, 1033w, 937w, 860s, 923w, 786w, 710w, 628m.

2.1.2 Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát)

a) Příprava v gramovém množství, postup [1]

Do trojhrdlé baňky bylo předloženo 40 ml toluenu, 4,0 g (37,7 mmol) diethylenglykolu a 7,6 g (75,4 mmol) triethylaminu. Baňka byla umístěna do vodní lázně s ledem a vybavena elektromagnetickým míchadlem. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu 90 minut přidáván roztok 14,0 g (75,4 mmol) 3-nitrobenzoylchloridu v 30 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. Během dávkování bylo přidáno dalších 30 ml toluenu pro lepší míchání reakční směsi. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Ohřev vodní lázně byl

⁶ Zkratky použité u vlnočtů v FTIR a Raman: Intenzita, s – silný, m – střední, w – slabý, sh – raménko. Vibrace, ν – valenční, δ - deformační, as. - asymetrická, s. - symetrická, oop – mimorovinná (*out of plane*).

zajištěn ponorným vařičem s regulátorem teploty. Poté byla reakční směs zfiltrována při 60 °C (přes nahřátou fritu) – odfiltrován byl triethylamin hydrochlorid (10,8 g, 104 %). Filtrát byl zahuštěn na vakuové rotační odparce a produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Poté byl produkt rozmíchán ve 150 ml vody, míchán za laboratorní teploty jednu hodinu, zfiltrován a na fritě promyt vodou. Vzniklo 12,0 g (79 %) diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu).

Teplota tání 82–85°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 86°C.

Exotherma DTA: *start* 296°C, *maximum* 358°C.

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,40; H 4,00; N 6,78, obsah chloru < 0,3 %

b) Příprava v množství desítek gramů, modifikovaný postup [1]

Do 2 l kádinky bylo předloženo 350 ml toluenu, 45,8 g (431,6 mmol) diethylenglykolu a 86,8 g (857,8 mmol) triethylaminu. Kádinka byla umístěna do vodní lázně s ledem a vybavena mechanickým míchadlem. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny přidáván roztok 160 g (862,3 mmol) 3-nitrobenzoylchloridu v 350 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 20°C. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Ohřev vodní lázně byl zajištěn ponorným vařičem s regulátorem teploty. Poté byla reakční směs umístěna do lednice po dobu 3 dnů. Vychlazená reakční směs byla zfiltrována při laboratorní teplotě. Pevný podíl byl rozmíchán v 1 l vody a míchán při 40°C po dobu 1 hodiny a následně za horka přefiltrován na fritě a promyt vodou. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 142,3 g (81,5 %) diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu).

Teplota tání 86°C (bodotávek).

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 54,20; H 4,05; N 6,31, chlor < 0,3 %

Hustota: 1,4522 ± 0,0007 g/cm³ při teplotě 23,9°C

c) Příprava v duplikátoru, modifikovaný postup [1]

Do 2 l duplikátoru, vybaveným mechanickým míchadlem a připojeným na oběhový termostat, bylo předloženo 800 ml toluenu, 43 g (405 mmol) diethylenglykolu a 82 g (810 mmol) triethylaminu. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny přidáván roztok 150 g (809 mmol) 3-nitrobenzoylchloridu v 250 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 20°C.

Teplota chladicí kapaliny byla udržována termostatem na 10°C. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Poté byla reakční ochlazena na 20°C a míchána přes noc. Ochladená reakční směs byla zfiltrována, pevný podíl byl rozmíchán v 1 l vody a míchán při 50°C po dobu jedné hodiny a následně za horka přefiltrován na fritě a promyt vodou. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 87 g produktu (53 %). Zfiltrovaná reakční směs byla ochlazena na 5°C, vzniklá sraženina odfiltrována a byla míchána v 50°C horké vodě po dobu jedné hodiny. Následně byla sraženina odfiltrována a sušena při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Byl získán další podíl produktu, 14 g (9 %).

Filtrát obsahující toluen a produkt byl zahuštěn na vakuové odparce pro odstranění toluenu z produktu a ponechán v digestoři po dobu 24 hodin. Následně byl produkt rekrystalizován z isopropyl-acetátu, odfiltrován na fritě a promyt ledovým isopropyl-acetátem. Byl získán třetí podíl produktu, 17 g (10 %). Celkem bylo získáno 118 g (72 %) diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu).

Teplota tání 87–89°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 86°C.

Exotherma DTA: *start* 299°C, *maximum* 360°C.

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,21; H 4,076; N 6,82, chlor < 0,3 %

FTIR (cm⁻¹): 3091w (v Ar-H), 3074w (v Ar-H), 3043 (v Ar-H), 2993w (v CH₂), 2962w (v CH₂), 2930w (v CH₂), 2912w (v CH₂), 2877 (v CH₂), 2827 (v CH₂), 1714s (v C=O), 1615m (v CC_{Ar}), 1585w (v CC_{Ar}), 1536sh (v_{as.} NO₂), 1526s (v_{as.} NO₂), 1482w, 1470w, 1446m (δ CH₂), 1436 (δ CH₂), 1377w, 1353sh (v_{s.} NO₂), 1348s (v_{s.} NO₂), 1292s (v_{as.} CO-O-C), 1282s (v_{as.} CO-O-C), 1274s, 1261s, 1241w, 1144m, 1129s (v_{as.} C-O-C), 1099m, 1065m, 1037m, 1018m, 1001w, 946w, 929w, 910w, 860m, 845w, 836w, 825m, 799w, 774m, 715s (δ_{oop} Ar-H), 664w, 652w, 524w, 490w, 450w.

Raman (cm⁻¹): 3089m (v Ar-H), 3076m (v Ar-H), 3044w (v Ar-H), 3031w (v Ar-H), 2987m (v CH₂), 2964m (v CH₂), 2930m (v CH₂), 2912w (v CH₂), 2879m (v CH₂), 2829w (v CH₂), 1727m (v C=O), 1715m (v C=O), 1615m (v CC_{Ar}), 1586 (v CC_{Ar}), 1531 (v_{as.} NO₂), 1520 (v_{as.} NO₂), 1484w, 1451w (δ CH₂), 1441 (δ CH₂), 1395w, 1378w, 1354s (v_{s.} NO₂), 1349sh (v_{s.} NO₂), 1316w, 1293w, 1282w, 1180w, 1163w, 1147m, 1102w, 1040w, 1022w, 1002s (δ_{in plane} Ar-H), 861w, 848m, 800w, 653m.

2.1.3 Diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát)

a) Příprava v gramovém množství, postup [1]

Do trojhrdlé baňky bylo předloženo 40 ml toluenu, 4,0 g (37,7 mmol) a 7,6 g (75,4 mmol) triethylaminu. Baňka byla umístěna na elektromagnetickém míchadle. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu 90 minut přidáván roztok 14,0 g (75,4 mmol) 2-nitrobenzoylchloridu v 30 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila laboratorní teplotu. Reakční směs byla míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Poté byla reakční směs zfiltrována při 60 °C (přes nahřátou fritu) – odfiltrován byl triethylamin hydrochlorid. Filtrát byl zahuštěn na vakuové rotační odparce, produkt ztuhnul až po chlazení v lednici přes noc a následným přitlakem tyčinky o stěnu kádinky. Vzniklo 13,8 g (91 %) surového diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoátu).

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,52; H 4,13; N 6,78, obsah chloru 1,30 %

Surový produkt (11,1 g) byl rekrystalizován z 50 ml isopropyl-acetátu, vzniklo 5,2 g diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoátu).

Teplota tání 78–79 °C (bodotávek)

Exotherma, DTA: *start* 220 °C, *maximum* 343 °C

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 52,68; H 4,42; N 6,66, obsah chloru < 0,3 %

b) Příprava v množství desítek gramů, modifikovaný postup [1]

Do 2 l kádinky bylo předloženo 350 ml toluenu, 40 g (377 mmol) diethylenglykolu a 76 g (754 mmol) triethylaminu. Kádinka byla umístěna do vodní lázně s ledem a vybavena mechanickým míchadlem. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny přidáván roztok 140 g (754 mmol) 2-nitrobenzoylchloridu v 350 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila laboratorní teplotu. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Ohřev vodní lázně byl zajištěn ponorným vařičem s regulátorem teploty. Poté byla reakční směs ochlazena v ledové lázni a následně byl vykrystalizovaný produkt na fritě odfiltrován. Filtrát byl zahuštěn na vakuové rotační odparce při 37°C a produkt byl odfiltrován na fritě. Oba podíly produktu byly společně rozmíchány v 1 l vody a směs byla míchána při 50°C po dobu jedné hodiny a následně za

horka přefiltrován na fritě a promyta vodou. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 117 g produktu (77 %), teplota tání byla 69°C (literatura [21] uvádí 76–78°C).

Surový produkt rekrystalizován v 250 ml isopropyl-acetátu, zfiltrován a promyt 70 ml isopropyl-acetátu. Rekrystalizovaný produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 88 g (58,0 %) diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoátu).

Teplota tání 78–79°C (bodotávek). Literatura [21] 76–78°C.

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,33; H 4,15; N 6,88

Hustota: 1,4964 ± 0,0010 g/cm³ při teplotě 22,8°C

c) Příprava v duplikátoru, modifikovaný postup [1]

Do 2 l duplikátoru, vybaveným mechanickým míchadlem a připojeným na oběhový termostat, bylo předloženo 600 ml toluenu, 43 g (405 mmol) diethylenglykolu a 82 g (810 mmol) triethylaminu. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny přidáván roztok 150 g (809 mmol) 2-nitrobenzoylchloridu v 250 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila laboratorní teplotu. Teplota reakční chladicí kapaliny byla udržována termostatem na 10°C. Reakční směs byla míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Poté byla reakční ochlazená na 5°C a vyloučená pevná látka byla zfiltrována. Pevná látka byla rozmíchána v 1 l vody a míchána při 50°C po dobu jedné hodiny, kdy produkt roztál a vznikla emulze produktu a vody. Po ochlazení a ztuhnutí produktu, byla směs přefiltrována na fritě a produkt byl promyt vodou. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 107 g produktu (66 %).

Filtrát obsahující toluen a produkt byl zahuštěn na vakuové odparce pro odstranění toluenu z produktu a ponechán sušit v digestoři po dobu 24 hodin. Následně byl produkt rekrystalizován z isopropyl-acetátu (25 ml), odfiltrován na fritě a promyt ledovým isopropyl-acetátem. Bylo získáno 8 g dalšího podílu produktu (5 %). Celkem bylo získáno 115 g (71 %) diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoátu).

Teplota tání 77–79°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 77°C.

Exotherma DTA: *start* 303°C, *maximum* 355°C

Elementární analýza, C₁₈H₁₆N₂O₉ (hm. %):

Vypočteno: C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,34; H 4,15; N 6,89, obsah chloru < 0,3 %

FTIR (cm^{-1}): 3109w (ν Ar-H), 3082w (ν Ar-H), 3043w (ν Ar-H), 2959w (ν CH₂), 2910w (ν CH₂), 2883w (ν CH₂), 2835w (ν CH₂), 1722s (ν C=O), 1607w (ν CC_{Ar}), 1577w (ν CC_{Ar}), 1523s (ν_{as} NO₂), 1482m, 1471m, 1452wh 1443m (δ CH₂), 1394w, 1360mh (ν_{s} NO₂), 1348s (ν_{s} NO₂), 1273s (ν_{as} CO-O-C), 1263s (ν_{as} CO-O-C), 1236mh, 1169w, 1143mh, 1120s (ν_{as} C-O-C), 1108s (ν_{as} C-O-C), 1085m, 1070s, 1036m, 1020m, 968w, 949m, 890w, 873m, 849m, 837m, 836w, 796m, 778s, 763w, 743m, 728s (δ_{oop} Ar-H), 701m, 691s, 643m, 576w, 561w, 527m, 506m, 417m.

Raman (cm^{-1}): 3153w (ν Ar-H), 3087m (ν Ar-H), 3078m (ν Ar-H), 3038w (ν Ar-H), 3016w (ν Ar-H), 2989w (ν CH₂), 2969wh (ν CH₂), 2959m (ν CH₂), 2912w (ν CH₂), 2885w (ν CH₂), 2835w (ν CH₂), 1723w (ν C=O), 1620w (ν CC_{Ar}), 1607w (ν CC_{Ar}), 1578m (ν CC_{Ar}), 1529w (ν_{as} NO₂), 1471w, 1447w (δ CH₂), 1362mh, 1349s (ν_{s} NO₂), 1302w, 1278w, 1255w, 1237w, 1168w, 1149w, 1136w, 1041m ($\delta_{\text{in plane}}$ Ar-H), 891w, 873w, 852w, 805w, 785w, 648w, 546w, 527w, 420w.

2.1.4 Příprava diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu)

a) Příprava v prostředí pyridinu [9]

Do zábrusové baňky s plochým dnem opatřené magnetickým míchadlem bylo předloženo 40ml pyridinu a do něj předloženo 3,00 g (12,9 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchloridu. Poté bylo přilito 0,86 g (6,5 mol) diethylenglykolu. Byl nasazen zpětný chladič a směs byla zahřívána při teplotě varu pyridinu po dobu 15 minut. Do reakční směsi bylo přidáno 40 ml teplé vody, poté byla vychlazena v ledové lázni. Vyloučený produkt byl zfiltrován a promyt nejprve 15 ml kyseliny chlorovodíkové, poté 30 ml vody, 15 ml ethanolu a nakonec 15 ml diethyletheru. Vzniklo 0,47 g (22 %) diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu), který byl rekrystalizován z 20 ml ethyl-acetátu. Po rekrystalizaci bylo získáno 0,36 g produktu (výtěžek rekrystalizace byl 77 %).

Teplota tání: 148°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 148°C. (literatura [9] 150,5–151,5°C).

Exotherma DTA: *start* 296°C, *maximum* 358°C

Elementární analýza, C₁₈H₁₄N₄O₁₃ (hm %):

Vypočteno: C 43,74; H 2,85; N 11,33

Nalezeno: C 43,48; H 2,78; N 10,62; chlor <0,3

b) Příprava v množství desítek gramů, modifikovaný postup [1]

Do 2 l kádinky opatřené mechanickým (trojvrtulovým) míchadlem bylo předloženo 500 ml toluenu a 174 g (755 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchloridu. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny za teploty 40 °C přidáván roztok 40 g (377 mmol) diethylenglykolu a 76 g (751 mmol) triethylaminu v 800 ml toluenu. Reakční směs byla míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin. Poté byla reakční směs ochlazena na laboratorní teplotu a pevná látka byla zfiltrována

a po odsátí většiny toluenu byla míchána při 40°C ve 1000 ml vody jednu hodinu a ponechána ochladit na laboratorní teplotu. Pevný produkt byl zfiltrován a na fritě promyt 2 x 500 ml vody. Vzniklo 145 g (78 %) diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu).

Teplota tání: 150–152°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 148°C. (literatura [9] 150,5–151,5°C)

Exotherma, DTA: *start* 267 °C, *maximum* 326 °C

Elementární analýza, C₁₈H₁₄N₄O₁₃ (hm. %):

Vypočteno: C 43,74; H 2,85; N 11,33

Nalezeno: C 44,24; H 2,90; N 10,58, chlor < 0,3 %

c) Příprava v duplikátoru, modifikovaný postup [1]

Do 2 l duplikátoru, vybaveným mechanickým míchadlem a připojeným na oběhový termostat, bylo předloženo 600 ml toluenu, 43,7 g (412 mmol) diethylenglykolu a 83,4 g (824 mmol) triethylaminu. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny přidáván roztok 190,0 g (824 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchloridu v 400 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila laboratorní teplotu. Teplota chladicí kapaliny byla udržována termostatem na 10°C. Během přikapávání vzrostla viskozita směsi natolik, že bylo nutno přidat dalších 500 ml toluenu, aby bylo zajištěno přiměřené míchání. Reakční směs byla míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin, poté ochlazena na 5°C a zfiltrována. Pevný podíl byl rozmíchán v 1,5 l vody a míchán při 50°C po dobu 1 hodiny. Po ochlazení byla směs přefiltrována na fritě a produkt byl promyt vodou. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Vzniklo 180,0 g (88,4 %) diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu).

Filtrát obsahující toluen a produkt byl zahuštěn na vakuové odparce pro odstranění toluenu z produktu a ponechán v digestoři po dobu 24 hodin. Následně byl produkt rekrystalizován z isopropyl-acetátu, odfiltrován na fritě a promyt ledovým isopropyl-acetátem. Bylo získáno další podíl produktu, 8,7 g (4,3 %). Celkem bylo získáno 188,7 g (92,6 %) diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu).

Teplota tání: 151–152°C (bodotávek). Endotherma DTA: *onset* 149°C. (literatura [9] 150,5–151,5°C)

Exotherma, DTA: *start* 250°C, *maximum* 299°C.

Hustota: 1,4964 ± 0,0010 g/cm³ při teplotě 22,8°C

FTIR (cm^{-1}): 3101w (ν Ar-H), 3089w (ν Ar-H), 2950w (ν CH₂), 2899w (ν CH₂), 2833w (ν CH₂), 2605w (ν CH₂), 2498w (ν CH₂), 1722s (ν C=O), 1627m (ν CC_{Ar}), 1595w (ν CC_{Ar}), 1540s (ν_{as} NO₂), 1461w, 1450w, (δ CH₂), 1397w, 1360m, 1344s (ν_{s} NO₂), 1329w, 1300m, 1286s (ν_{as} CO-O-C), 1272s (ν_{as} CO-O-C), 1245w, 1169m, 1133s, (ν_{as} C-O-C), 1101w, 1078m, 1038m, 1016w, 1002w, 964m, 946w, 937w, 922m, 870m, 849w, 840w, 827w, 808w, 776m, 760w, 720s (δ_{oop} Ar-H), 648w, 520m, 451w.

Raman (cm^{-1}): 3102w (ν Ar-H), 3092w (ν Ar-H), 2998w (ν CH₂), 2968w (ν CH₂), 2949w (ν CH₂), 2913w (ν CH₂), 2834w (ν CH₂), 2659w, 1734m (ν C=O), 1629w (ν CC_{Ar}), 1596m (ν CC_{Ar}), 1543mh (ν_{as} NO₂), 1471w, 1449w (δ CH₂), 1381m, 1363s (ν_{s} NO₂), 1350 (ν_{s} NO₂), 1290w, 1245w, 1177w, 1039w, 1002s ($\delta_{\text{in plane}}$ Ar-H), 941w, 922w, 871w, 841w, 828w, 808w, 776w, 761w.

2.2 Pokus o přípravu diethylenglykolnitrobenzoátů

2.2.1 Pokus o přípravu diethylenglykol-4-nitrobenzoátu

a) Molární poměr diethylenglykolu a 4-nitrobenzoylchloridu 1:1

Do trojhrdlé baňky o objemu 100 ml, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem a zpětným chladičem, bylo předloženo 4,0 g (37,7 mmol) diethylenglykolu, 3,8 g (37,7 mmol) triethylaminu a 20 ml toluenu. Do dělicí nálevky bylo vloženo 30 ml toluenu a 7,0 g (37,7 mmol) 4-nitrobenzoylchloridu. Trojhrdlá baňka byla ponořena do směsi vody a ledu a za stálého míchání do ní byla po dobu 1 hodiny přikapávána směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. Poté byla reakční směs míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. Reakční směs byla následně přefiltrována za horka na fritě pro odstranění vysráženého triethylamin hydrochloridu. Filtrát byl vložen do vakuové odparky pro odstranění toluenu z produktu. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Vzniklo 6,7 g surového produktu, který byl rozmíchán v 150 ml vody a míchán při 50°C po dobu jedné hodiny. Vzniklo 4,5 g pevného nažloutlého produktu (83 % počítáno na 4-nitrobenzoylchlorid).

Podle infračervených spekter se jedná o diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu). Na tenkovrstvé chromatografii byla nalezena skvrna diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) ($R_f = 0,56$) a nová nepatrná skvrna ($R_f = 0,14$) patrně náležící diethylenglykol-4-nitrobenzoátu. Elementární analýza vzniklého produktu odpovídá diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu).

Teplota tání 90–92°C (bodotávek).

Elementární analýza (hm. %):

Vypočteno (diethylenglykol-4-nitrobenzoát): C 51,77; H 5,13; N 5,49

Vypočteno (diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)): C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 54,03; H 3,96; N 6,70, chlor < 0,3 %

b) Molární poměr diethylenglykolu a 4-nitrobenzoylchloridu 1:1, reakční teplota 50–60°C

Do trojhrdlé baňky o objemu 100 ml bylo předloženo 4,0g (37,7 mmol) diethylenglykolu, 3,8 g (37,7 mmol) triethylaminu a 20 ml toluenu. Do dělicí nálevky bylo vloženo 30 ml toluenu a 7,0 g (37,7 mmol) 4-nitrobenzoylchloridu. Trojhrdlá baňka byla opatřena teploměrem, magnetickým míchadlem a zpětným chladičem a za stálého míchání do ní byla opatrně přikapávána směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 60°C. Celá směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu byla přikapávána po dobu 1 hodiny. Poté byla směs míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. Reakční směs byla následně přefiltrována za horka na fritě pro odstranění vysráženého triethylamin hydrochloridu. Filtrát byl vložen do vakuové odparky pro odstranění toluenu z produktu. Produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Vzniklo 8,3 g surového produktu, který byl následně rekrystalizován z isopropyl-acetátu. Vzniklo 2,74 g (29 % počítáno na 4-nitrobenzoylchlorid) pevného produktu. Podle infračervených spekter se jedná o diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu).

Při použití TLC byla nalezena skvrna diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) ($R_f = 0,56$) a nová nepatrná skvrna ($R_f = 0,14$) patrně náležící diethylenglykol-4-nitrobenzoátu. Elementární analýza vzniklého produktu odpovídá diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu).

Teplota tání 96–97°C (bodotávek)

Elementární analýza (hm. %):

Vypočteno (diethylenglykol-4-nitrobenzoát): C 51,77; H 5,13; N 5,49

Vypočteno (diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)): C 53,47; H 3,99; N 6,93

Nalezeno: C 53,69; H 4,17; N 6,71, chlor < 0,3 %

c) Molární poměr diethylenglykolu a 4-nitrobenzoylchloridu 10:1

Do trojhrdlé baňky o objemu 100 ml, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem a zpětným chladičem, bylo předloženo 40,0 g (377 mmol) diethylenglykolu, 3,8 g (37,7 mmol) triethylaminu a 20 ml toluenu. Do dělicí nálevky bylo vloženo 30 ml toluenu a 7,0 g (37,7 mmol) 4-nitrobenzoylchloridu. Baňka byla ponořena do směsi vody a ledu a za stálého míchání do ní byla opatrně přikapávána směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. Směs 4-nitrobenzoylchloridu a toluenu byla přikapávána po dobu jedné hodiny. Poté byla směs míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. K reakční směsi bylo přidáno 30 ml vody a extrahována 2 x 30 ml dichlormethanu, po odpaření bylo získáno 8,41 g (87,3 % počítáno na 4-nitrobenzoylchlorid) viskózní kapaliny.

Podle infračervených spekter se jedná o směs diethylenglykolu a diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu). TLC potvrdila přítomnost diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) ($R_f = 0,56$) a další skvrny, teoreticky náležející diethylenglykol-4-nitrobenzoátu ($R_f = 0,14$).

Elementární analýza (hm. %):

Vypočteno (diethylenglykol):	C 45,27; H 9,50
Vypočteno (diethylenglykol-4-nitrobenzoát):	C 51,77; H 5,13; N 5,49
Vypočteno (diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)):	C 53,47; H 3,99; N 6,93
Nalezeno:	C 48,25; H 6,99; N 4,44

d) Molární poměr diethylenglykolu a 4-nitrobenzoylchloridu 10:1, separace toluenem a vodou

Do trojhrdlé baňky o objemu 100 ml bylo předloženo 40,0 g (377 mmol) diethylenglykolu a 3,8 g (37,7 mmol) triethylaminu. Trojhrdlá baňka, opatřená teploměrem a magnetickým míchadlem, byla ponořena do směsi vody a ledu a za stálého míchání do ní bylo postupně dávkováno 7 g (37,7 mmol) pevného 4-nitrobenzoylchloridu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. 4-Nitrobenzoylchlorid byl přidáván po dobu jedné hodiny. Poté byl nasazen zpětný chladič a směs byla míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. Ke směsi bylo přidáno 10 ml vody a reakční směs byla extrahována 2x 30 ml toluenu. Po odpaření toluenu ve vakuové odparce bylo získáno 1,55 g (16,1 % počítáno na 4-nitrobenzoylchlorid)pevného produktu o teplotě tání 90–92°C. Podle infračervených spekter se jedná o diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát).

Po vyextrahování diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) bylo k reakční směsi (obsahující vodu, nezreagovaný diethylenglykol, diethylenglykol-4-nitrobenzoát a triethylaminhydrochlorid) přidáno 150 ml vody, čímž došlo k zakalení směsi. Postupně docházelo k vyloučení pevné sraženiny a oranžové kapaliny na dně kádinky. Byla provedena dekantace horní (vodné) vrstvy a následně extrakce zbytku pomocí 10 ml dichlormethanu. Vzniklo 1,95 g (20,2 % počítáno na 4-nitrobenzoylchlorid)kapalného produktu.

Na TLC byla nalezena skvrna teoreticky náležející diethylenglykol-4-nitrobenzoátu ($R_f = 0,14$) a také slabá skvrna náležící diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu) ($R_f = 0,56$).

Elementární analýza (hm. %):

Vypočteno (diethylenglykol):	C 45,27; H 9,50;.
Vypočteno (diethylenglykol-4-nitrobenzoát):	C 51,77; H 5,13; N 5,49
Vypočteno (diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)):	C 53,47; H 3,99; N 6,93
Nalezeno:	C 50,17; H 5,52; N 5,05

2.2.2 Pokus o přípravu diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoátu

a) Molární poměr diethylenglykolu a 3,5-dinitrobenzoylchloridu 1:1

Do trojhrdlé baňky o objemu 100 ml, opatřené teploměrem, magnetickým míchadlem a zpětným chladičem, bylo předloženo 4,0 g (37,7 mmol) diethylenglykolu, 3,8 g (37,7 mmol) triethylaminu a 20 ml toluenu. Do dělicí nálevky bylo vloženo 30 ml toluenu a 8,7 g (37,7 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchloridu. Trojhrdlá baňka byla ponořena do směsi vody a ledu a za stálého míchání do ní byla opatrně přikapávána směs 3,5-dinitrobenzoylchloridu v toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. Směs 3,5-dinitrobenzoylchloridu a toluenu byla přikapávána po dobu jedné hodiny. Poté byla směs míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. Reakční směs byla následně přefiltrována na fritě pro odstranění vysráženého triethylamin hydrochloridu. Filtrát byl vložen do vakuové odparky pro odstranění toluenu z produktu, sušen při laboratorní teplotě v digestoři. Vzniklý produkt byl následně rekrystalizován z isopropyl-acetátu. Vzniklo 4,5 g (39,7 % počítáno na 3,5-dinitrobenzoylchlorid) pevného bílého produktu.

Při použití TLC byla nalezena skvrna diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) ($R_f = 0,32$) a nová skvrna ($R_f = 0,11$) patrně náležící diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoátu.

Teplota tání 119–122°C (bodotávek).

Elementární analýza (hm. %):

Vypočteno (diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoát): C 51,77; H 5,13; N 5,49

Vypočteno (diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)): C 44,01; H 4,03; N 9,33

Nalezeno: C 43,88; H 4,15; N 9,98, Cl < 0,3 %

b) Molární poměr diethylenglykolu a 3,5-dinitrobenzoylchloridu 10:1

Do trojhrdlé baňky o objemu 250 ml bylo předloženo 46 g (433 mmol) diethylenglykolu, 4,3 g (43,3 mmol) triethylaminu a 50 ml toluenu. Do dělicí nálevky bylo vloženo 30 ml toluenu a 10 g (43,3 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchloridu.

Trojhrdlá baňka, opatřená teploměrem, magnetickým míchadlem a zpětným chladičem, byla ponořena do směsi vody a ledu a za stálého míchání do ní byla opatrně přikapávána směs 3,5-dinitrobenzoylchloridu a toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 10°C. Celá směs 3,5-dinitrobenzoylchloridu a toluenu byla přikapávána po dobu 1 hodiny. Poté byla směs míchána při teplotě 60°C po dobu 3 hodin. Po přidání 150 ml vody došlo k pomalému vysrážení pevné látky, která byla zfiltrována, promyta vodou a vysušena. Vzniklo 10,2 g produktu (78,3 % počítáno na 3,5-dinitrobenzoylchlorid).

Na TLC byly nalezeny dvě skvrny. Slabší skvrna odpovídá diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) a silnější skvrna teoreticky náleží 3,5-dinitrobenzoylchloridu.

Teplota tání 83–85°C (bodotávek).

Exotherma, DTA: *start* 275°C, *maximum* 333°C.

Elementární analýza (hm. %):

Vypočteno (diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoát): C 51,77; H 5,13; N 5,49

Vypočteno (diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)): C 44,01; H 4,03; N 9,33

Nalezeno: C 43,88; H 4,01; N 9,39, Cl < 0,3 %

2.3 Přípravy 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátů

2.3.1 Příprava 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu

Do trojhrdlé baňky bylo předloženo 80 ml toluenu, 19,9 g (160 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethanolu a 16,2 g (160 mmol) triethylaminu. Baňka byla umístěna ve vodní lázni s ledem a na elektromagnetickém míchadle. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny přidáván roztok 29,7 g (160 mmol) 4-nitrobenzoylchloridu v 80 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila 20°C. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin, ohřev na vodní lázni s ponorným vaříčem a regulátorem teploty. Poté byla reakční směs zfiltrována při 60°C (přes nahřátou fritu) – odfiltrován byl triethylamin hydrochlorid (25,4 g, 116,5 %). Filtrát byl zahuštěn na vakuové rotační odparce a produkt byl sušen při laboratorní teplotě v digestoři 24 hodin. Poté byl produkt rekrystalizován z isopropyl-acetátu, zfiltrován a na fritě promyt 10 ml studeného isopropyl-acetátu. Vzniklo 33,9 g (77,4 %) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu.

Teplota tání produktu byla 39–41°C.

Elementární analýza, C₁₁H₁₂NO₅Cl (hm. %):

Vypočteno: C 48,27; H 4,39; N 5,12; Cl 12,95

Nalezeno: C 48,64; H 4,42; N 5,12; Cl 12,86

Hustota: 1,4097 ± 0,0029 g/cm³ při teplotě 27,7°C

FTIR (cm⁻¹): 3110w (ν Ar-H), 3081w (ν Ar-H), 3058w (ν Ar-H), 2908w (ν CH₂), 2891w (ν CH₂), 2870w (ν CH₂), 2821w (ν CH₂) 1793w, 1711sh (ν C=O), 1607w (ν CC_{Ar}), 1520sh (ν_{as}. NO₂), 1468w, 1450w, 1431w (δ CH₂), 1410w, 1383w, 1348sh (ν_s. NO₂), 1323m, 1300m, 1273s (ν_{as}. CO-O-C), 1240s (ν_{as}. CO-O-C), 1202m, 1171w, 1124sh (ν_{as}. C-O-C), 1104s 1074s, 1049m, 1034s, 1011s, 984w, 966m, 913w, 876s, 857w, 839s, 811m, 785m, 716s (δ_{oop} Ar-H), 657s, 627w.

Raman (cm^{-1}): 3092m (v Ar-H), 3026w (v Ar-H), 2976w (v CH_2), 2961w (v CH_2), 2910w (v CH_2), 2894w (v CH_2), 2872w (v CH_2), 2715w (v CH_2), 1794w, 1712w (v $\text{C}=\text{O}$), 1600s (v CC_{Ar}), 1530w (v_{as.} NO_2), 1490w, 1470w, 1449w (δ CH_2), 1423w, 1387w, 1353s (v_{s.} NO_2), 1276w, 1251w, 1203w, 1175w, 1142w, 1108m, 1052w, 1037w, 966w, 916w, 885w, 864m, 811w, 785w, 713w, 661w, 628w.

2.3.2 Příprava 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu

Do kádinky bylo předloženo 80 ml toluenu, 19,9 g (160 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethanolu a 16,2 g (160 mmol) triethylaminu. Kádinka byla umístěna na elektromagnetickém míchadle. Do vzniklého roztoku byl z přikapávací nálevky po dobu jedné hodiny za laboratorní teploty přidáván roztok 37,0 g (160 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchloridu v 100 ml toluenu tak, aby teplota směsi nepřekročila laboratorní teplotu. Reakční směs byla poté míchána při teplotě 60 °C po dobu tří hodin, ohřev ve vodní lázni s ponorným vařičem a regulátorem teploty. Poté byla reakční směs zfiltrována při 60 °C (přes nahřátou fritu) – odfiltrován byl triethylamin hydrochlorid. Filtrát byl zahuštěn na vakuové rotační odparce a produkt byl sušen při laboratorní teplotě v dígestoři 24 hodin. Po té byl produkt promýván ve vodě o teplotě 40°C po dobu jedné hodiny. Vzniklo 32,12 g (73 %) surového produktu.

Surový produkt byl rekrystalizován z isopropyl-acetátu (25 ml), zfiltrován a na fritě promyt 10 ml studeného isopropyl-acetátu. Vzniklo 23,2 g (53 %) rekrystalizovaného 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu.

Teplota tání rekrystalizovaného produktu: 60–62°C (bodotávek).

Elementární analýza, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_7\text{Cl}$ (hm. %):

Vypočteno: C 41,44; H 3,48; N 8,79; Cl 11,12

Nalezeno: C 41,20; H 3,39; N 8,69; Cl 11,12

Hustota: $1,5320 \pm 0,0035 \text{ g/cm}^3$ při teplotě 27,4°C

FTIR (cm^{-1}): 3103w (v Ar-H), 3064w (v Ar-H), 2967w (v CH_2), 2899w (v CH_2), 2876w (v CH_2), 2825w (v CH_2), 1724s (v $\text{C}=\text{O}$), 1630m (v CC_{Ar}), 1597w (v CC_{Ar}), 1547s (v_{as.} NO_2), 1536s (v_{as.} NO_2), 1464w, 1434w (δ CH_2), 1391w, 1342sh (v_{s.} NO_2), 1282s (v_{as.} CO-O-C), 1240m, 1198w, 1171s, 1126s (v_{as.} C-O-C), 1086m, 1074m, 1057w, 1028s, 1004w, 967w, 955mh, 927m, 915m, 865m, 829w, 805w, 774w, 721s (δ_{oop} Ar-H), 665s, 644w, 519m, 501m, 486w.

Raman (cm^{-1}): 3109w (v Ar-H), 3066w (v Ar-H), 3027w (v Ar-H), 2993w (v CH_2), 2968m (v CH_2), 2900wh (v CH_2), 2878w (v CH_2), 2826w (v CH_2), 2771w (v CH_2), 2714w (v CH_2), 2670w (v CH_2), 1725m (v $\text{C}=\text{O}$), 1630w (v CC_{Ar}), 1598w (v CC_{Ar}), 1552w, 1534w (v_{as.} NO_2), 1473w, 1434w (δ CH_2), 1390w, 1355s (v_{s.} NO_2), 1343mh (v_{s.} NO_2), 1285w, 1238w, 1199w, 1171w, 1127w, 1113w, 1057w, 1031w, 1005m ($\delta_{\text{in plane}}$ Ar-H), 941w, 923w, 867w, 829w, 806w, 774w, 764w, 727w, 667w, 500w.

2.4 Reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátů

2.4.1 Příprava 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu, analogický postup [22]

Do 250 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 150 ml *N,N*-dimethylformamidu, 15 g (54,9 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 9 g (138 mmol) azidu sodného. Reakční směs byla zahřívána při 55–60°C pod zpětným chladičem po dobu 16 hodin. Potom bylo ke směsi přidáno 400 ml vody a vysrážený produkt byl odfiltrován na fritě. Bylo připraveno 13 g naoranžovělého produktu (85,5 %).

Teplota tání: 36–37°C (bodotávek)

Elementární analýza, C₁₁H₁₂N₄O₅ (hm. %):

Vypočteno: C 47,11; H 4,28; N 19,99

Nalezeno: C 47,25; H 4,29; N 20,30; chlor <0,3

Hustota: 1,2740 ± 0,0024 g/cm³ při teplotě 27,1°C

Z reakční směsi, zředěné vodou, byl následně získán zbytkový produkt extrakcí třikrát 50 ml dichlormethanu. Organické fáze byly sloučeny a promyty 50 ml vody a následně byl dichlormethan volně odpařen. Takto bylo získáno a 0,9 g (5,9 %) oranžového produktu, kontaminovaného *N,N*-dimethylformamidem.

Zbytkový azid sodný v odpadní vodě byl rozložen přidáním 16 g (232 mmol) dusitanu sodného, následně byla přidávána 10% kyselina sírová, přičemž docházelo k pění způsobené unikajícím dusíkem a oxidem dusným a mírnému zvýšení teploty. Konec reakce je indikován ustáním pění a tvorbou hnědého dýmu z důvodu tvorby oxidů dusíku – v této fázi se přikapáváním zředěné kyseliny sírové zastaví.

FTIR (cm⁻¹): 3119w (ν Ar-H), 3106w (ν Ar-H), 3079w (ν Ar-H), 3057w (ν Ar-H), 2956w (ν CH₂), 2915w (ν CH₂), 2868w (ν CH₂), 2113s (ν N₃), 2083m (ν N₃), 2070m (ν N₃), 1951w, 1815w, 1714s (ν C=O), 1676w, 1608w (ν CC_{Ar}), 1599w (ν CC_{Ar}), 1523s (ν_{as}. NO₂), 1467w, 1453w (δ CH₂), 1411w (δ CH₂), 1397w, 1366w, 1350sh (ν_s. NO₂), 1321m, 1298s (ν_{as}. CO-O-C), 1274s (ν_{as}. CO-O-C), 1241s, 1167m, 1138s, 1117s (ν_{as}. C-O-C), 1102s, 1079s, 1038m, 1021m, 1010m, 986m, 935m, 872s, 849m, 833s, 801m, 785m, 716s (δ_{oop} Ar-H), 645m, 627w, 558m, 530m, 530m, 507m, 482m, 461m.

Raman (cm⁻¹): 3104m (ν Ar-H), 3082m (ν Ar-H), 3005w (ν Ar-H), 2960m (ν CH₂), 2916w (ν CH₂), 2870w (ν CH₂), 2104w (ν N₃), 1717m (ν C=O), 1600s (ν CC_{Ar}), 1528w (ν_{as}. NO₂), 1490w, 1447w (δ CH₂), 1412w, 1353s (ν_s. NO₂), 1279w, 1242w, 1225w, 1172w, 1105s, 1042w, 987w, 939w, 862m, 833w, 803w, 785w, 712w, 630m, 544w.

2.4.2 Příprava 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu, analogický postup [22]

Do 250 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 150 ml *N,N*-dimethylformamidu, 15 g (47,1 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu) a 9 g (138 mmol) azidu sodného. Reakční směs byla zahřívána při 55-60°C pod zpětným chladičem po dobu 16 hodin. Potom bylo ke směsi přidáno 400 ml vody a vysrážený produkt byl odfiltrován na fritě. Bylo připraveno 13,6 g (88 %) oranžového produktu.

Teplota tání: 68–69°C (bodotávek)

Elementární analýza, C₁₁H₁₁N₅O₇ (hm. %):

Vypočteno: C 40,59; H 3,38; N 21,52

Nalezeno: C 40,90; H 3,52; N 21,12; chlor <0,3

Hustota: 1,4733 ± 0,0133 g/cm³ při teplotě 26,8°C

Z reakční směsi, zředěné vodou, byl následně získán zbytkový produkt extrakcí třikrát 50 ml dichlormethanu. Organické fáze byly sloučeny a promyty 50 ml vody a následně byl dichlormethan volně odpařen. Takto bylo získáno a 0,6845 g (4,5 %) červenohnědého produktu, kontaminovaného *N,N*-dimethylformamidem.

Zbytkový azid sodný v odpadní vodě byl rozložen přidáním 16 g (232 mmol) dusitanu sodného, následně byla přidávána 10% kyselina sírová, přičemž docházelo k pění způsobené unikajícím dusíkem a oxidem dusným a mírnému zvýšení teploty. Konec reakce je indikován ustáním pění a tvorbou hnědého dýmu z důvodu tvorby oxidů dusíku a v této fázi se přikapáváním zředěné kyseliny sírové zastaví.

FTIR (cm⁻¹): 3094w (v Ar-H), 3069w (v Ar-H), 2989w (v CH₂), 2953w (v CH₂), 2905w (v CH₂), 2879w (v CH₂), 2826w (v CH₂), 2161w (v N₃), 2112m (v N₃), 2096m (v N₃), 2071w (v N₃), 1727s (v C=O), 1631w (v CC_{Ar}), 1598w (v CC_{Ar}), 1548s (v_{as}. NO₂), 1537s (v_{as}. NO₂), 1473w, 1458w (δ CH₂), 1445w (δ CH₂), 1388w, 1358m, 13482 (v_s. NO₂), 1305m, 1275s (v_{as}. CO-O-C), 1239mh, 1170s (v_{as}. C-O-C), 1125m, 1111m, 1098m, 1073m, 1038s, 994m, 951m, 925m, 903w, 869m, 850w, 828w, 817m, 774m, 721sh (δ_{oop} Ar-H), 644w, 557w, 513m, 492w, 472w.

Raman (cm⁻¹): 3109w (v Ar-H), 3072w (v Ar-H), 2989w (v CH₂), 2962m (v CH₂), 2952m (v CH₂), 2906w (v CH₂), 2880w (v CH₂), 2827w (v CH₂), 2764w (v CH₂), 2718w (v CH₂), 2095 (v N₃), 1729m (v C=O), 1631w, 1599w (v CC_{Ar}), 1552 (v CC_{Ar}), 1536 (v_{as}. NO₂), 1475w, 1438w (δ CH₂), 1357sh (v_s. NO₂), 1344s (v_s. NO₂), 1285w, 1255w, 1238w, 1228w, 1171w, 1126w, 1111w, 1040w, 1005s (δ_{in plane} Ar-H), 952w, 924w, 871w, 851w, 828m, 775w, 763w, 728w, 667w, 515w.

2.4.3 Reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu s dusičnanem stříbrným, analogický postup [23]

Do 100 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 25 ml acetonitrilu, 0,50 g (1,6 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu a 0,27 g (1,6 mmol) dusičnanu stříbrného. Reakční směs byla zahřívána při teplotě 70–75°C po dobu 16 hodin pod zpětným chladičem. Potom byla reakční směs přefiltrována přes fritu a následně bylo přidáno 20 ml vody a provedena extrakce 2x10 ml dichlormethanu. Spojené organické fáze byly promyty 20 ml vody, vysušeny bezvodým síranem sodným a následně byl dichlormethan volně odpařen. Vzniklo 0,35 g produktu (69,0 %).

Elementární analýza odhalila 8,7 % chlóru, což ukazuje na vysoký podíl nezreagovaného 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu.

Elementární analýza, C₁₁H₁₁N₃O₁₀ (hm %)

Vypočteno: C 38,27; H 3,21; N 12,17

Nalezeno: C 40,31; H 3,41; N 8,88; obsah chloru 8,7

2.4.4 Reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu s dusičnanem stříbrným, analogický postup [23]

Do 100 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 25 ml acetonitrilu, 0,75 g (2,7 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 0,47 g (2,7 mmol) dusičnanu stříbrného. Reakční směs byla zahřívána při teplotě 70–75°C po dobu 16 hodin pod zpětným chladičem. Potom byla reakční směs přefiltrována přes fritu a následně bylo přidáno 20 ml vody a provedena extrakce 2x10 ml dichlormethanu. Spojené organické fáze byly promyty 20 ml vody, vysušeny bezvodým síranem sodným a následně byl dichlormethan volně odpařen. Vzniklo 0,46 g produktu (61 %)⁷.

2.4.5 Pokus o přípravu 2-(2-iodethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu, analogický postup [24]

Do 100 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 0,41 g (2,74 mmol) jodidu sodného, 0,50 g (1,8 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 4 ml acetonu (p.a. čistoty). Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny za stálého míchání magnetickým míchadlem. Poté byl aceton ponechán odpařit v digestoři. Suchý produkt byl rozpuštěn v 5 ml vody a extrahován 3x15 ml diethyletheru. Spojené organické fáze byly promyty nasyceným roztokem thiosíranu sodného a zbytková voda byla odstraněna bezvodým síranem sodným. Extrakt byl ponechán přes noc

⁷ Na tenkovrstvé chromatografii byla nalezena skvrna (R_f = 0,86) odpovídající 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a nová nepatrná skvrna (R_f = 0,69) teoreticky náležící 2-[(2-nitroxy)ethoxy]ethyl-4-nitrobenzoátu. Podle tenkovrstvé chromatografie se většinově jedná o 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát.

v digestoři pro odpaření veškerého diethyletheru. Bylo získáno 0,31 g (61,2 %) nažloutlého produktu. Infračervené spektrum odpovídá 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu.

2.4.6 Pokus o přípravu 2-(2-iodethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu, analogický postup [24]

Do 100 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 0,35 g (2,74 mmol) jodidu sodného, 0,50 g (1,6 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu a 4 ml acetonu (p.a. čistoty). Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny za stálého míchání magnetickým míchadlem. Poté byl aceton ponechán odpařit v digestoři. Suchý produkt byl rozpuštěn v 5 ml vody a extrahován 3x15 ml diethyletheru. Spojené organické fáze byly promyty nasyceným roztokem thiosíranu sodného a zbytková voda byla odstraněna bezvodým síranem sodným. Extrakt byl ponechán přes noc v digestoři pro odpaření veškerého diethyletheru. Bylo získáno 0,32 g (64 %) produktu. Infračervené spektrum odpovídá 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu.

2.4.7 Azidace za katalýzy tetraethylamoniumbromidem

Do 100 ml trojhrdlé baňky bylo předloženo 20 ml vody, 30 ml toluenu, 1,0 g (3,1 mmol) 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu, 0,31 g (4,8 mmol) azidu sodného a 0,066 g (0,31 mmol) tetraethylamoniumbromidu. Reakční směs byla zahřívána na 55–60°C přes noc pod zpětným chladičem. Po té byla toluenová fáze oddělena a na vakuové odparce byl odpařen toluen. Produkt byl ponechán přes noc v digestoři pro vykrystalizování. Další den byl produkt promýván ve vodě o teplotě 50°C po dobu jedné hodiny a následně odfiltrován na fritě a vysušen do sucha. Bylo získáno 0,65 g (64 %) produktu.

Podle infračervených spekter se jedná o směs 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu a 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu. Na TLC byly nalezeny skvrny odpovídající 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu a 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu.

Elementární analýza (hm %)

Vypočteno (2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát): C 41,44; H 3,48; N 8,79; Cl 11,12

Vypočteno (2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát): C 40,59; H 3,38; N 21,52

Nalezeno: C 41,84; H 3,65; N 8,73; Cl 9,0

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Přípravy

Diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty)

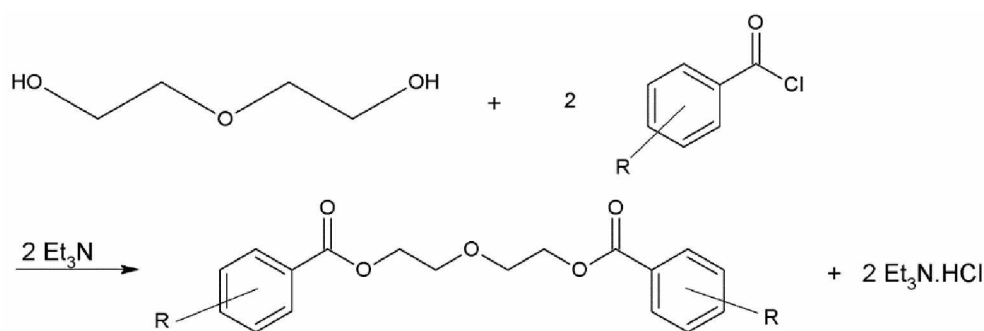
Na základě provedené literární rešerše přicházejí v úvahu dvě metody syntézy diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů). U první metody reaguje diethylenglykol s příslušnou nitrobenzoovou kyselinou za kyselých katalýz. Nevýhodou jsou dlouhé reakční časy a vyšší teploty. Výchozí mononitrobenzoové kyseliny (2-nitro, 3-nitro, 4-nitro), kyselina 2,4-dinitrobenzoová a 3,5-dinitrobenzoová jsou komerčně dostupné. Kyselinu 2,4,6-trinitrobenzoovou lze připravit oxidací 2,4,6-trinitrotoluenu dichromanem sodným v kyselině sírové [25]. Druhá metoda spočívá v reakci chloridů nitrobenzoových kyselin s diethylenglykolem (Obrázek 17). Tato možnost byla vybrána pro praktickou přípravu z důvodu vyšší reaktivity chloridů kyselin a snadnější izolace produktu. Cena nitrobenzoylchloridů je ale vyšší, než příslušných karboxylových kyselin⁸. Při použití nitrobenzoylchloridů je třeba vázat odstupující chlor. Postupuje se nejčastěji tak, že reakce probíhá v pyridinu, nebo v toluenu za přítomnosti triethylaminu. V našem případě se postupuje postupem, kdy se dávkuje příslušný nitrobenzoylchlorid do diethylenglykolu s triethylaminem a zahřívá tři hodiny při 60°C.

Odstranění vzniklého triethylamin hydrochloridu lze docílit dvěma způsoby. Při prvním se reakční směs přefiltruje za horka, čímž se odseparuje nerozpustný triethylamin hydrochlorid. Po ochlazení se vyloučí hlavní podíl produktu a další část se získá odpařením toluenu za vakua. Je potřeba takové množství toluenu, aby se produkty-estery nevylučovaly již při teplotě reakce a filtrace (60°C). Při druhém způsobu se postupuje tak, že se použije poměrně malé množství toluenu, po reakci se reakční směs ochladí a vyloučí se jak triethylamin hydrochlorid, tak produkt. Po filtraci se látka míchá ve vodě, čímž se rozpustí triethylamin hydrochlorid, případně nezreagovaný diethylenglykol. Jen malé množství produktu potom zůstává v toluenu. Zvýšení výtěžku lze docílit snížením množství použitého toluenu, což má ale za následek, že reakční směs je velmi hustá, což zvyšuje nároky na míchání pro správné míchání reakční směsi. Celkově se ale tento způsob jeví jako výhodnější pro přípravu látky kolem 100 g. V provozních podmínkách bude klíčové zajištění správného míchání. Co se týká vodného roztoku s triethylamin hydrochloridu, ve výrobě by bylo nutné a) odpařit vodu pro získání triethylaminu hydrochloridu, b) využít / najít vhodné využití roztoku triethylamin hydrochloridu nebo c) neutralizovat například hydroxidem sodným a získaný triethylamin

⁸Např. Sigma Aldrich nabízí 100 g kyseliny 3,5-dinitrobenzoové za 931 Kč a 100 g 3,5-dinitrobenzoylchloridu za 4 180 Kč. 1 kg 4-nitrobenzoové kyseliny 1 990 Kč a 1 kg 4-nitrobenzoylchloridu 7 380 Kč. Ceny bez DPH.

vydestilovat a znovu použít, odpadem zůstává vodný roztok chloridu sodného. Toluen by bylo třeba odseparovat. Obecně je třeba u chloridů nitrobenzoových kyselin zabránit kontaktu s vodou z důvodu jejich možné hydrolyzovatelnosti na nitrobenzoové kyseliny, které v daném prostředí s diethylenglykolem nereagují. Výtěžky diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) se zpravidla pohybují nad 70 % (Tabulka 2).

Diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát) se oproti ostatním připraveným diethylenglykol-bis(nitrobenzoátům) obtížněji izoluje z reakční směsi, díky jeho pomalé krystalizaci, kdy se musí nechat produkt krystalizovat po dobu několika hodin. Další jeho nevýhodou je jeho citlivost na příměsi (triethylamin hydrochlorid, nezreagovaný 2-nitrobenzoylchlorid), kdy jeho teplota tání klesá až o 18°C a je třeba provést jeho rekrystalizaci z isopropyl-acetátu. Na druhou stranu má nejnižší teplotu tání z diethylenglykol-bis(mononitrobenzoátů)



Obrázek 17 Rovnice přípravy DEG-bis(nitrobenzoátů) z příslušných nitrobenzoylchloridů

Během odstraňování toluenu na vakuové odparce bylo na konci pozorováno postupné hnědnutí až zčernání odparku. K černání docházelo již při 50°C a pouze tehdy, kdy byl toluen téměř zcela odpařen. Tento černý zákal je velmi viskózní a snadno se rozpouští v isopropyl-acetátu.⁹

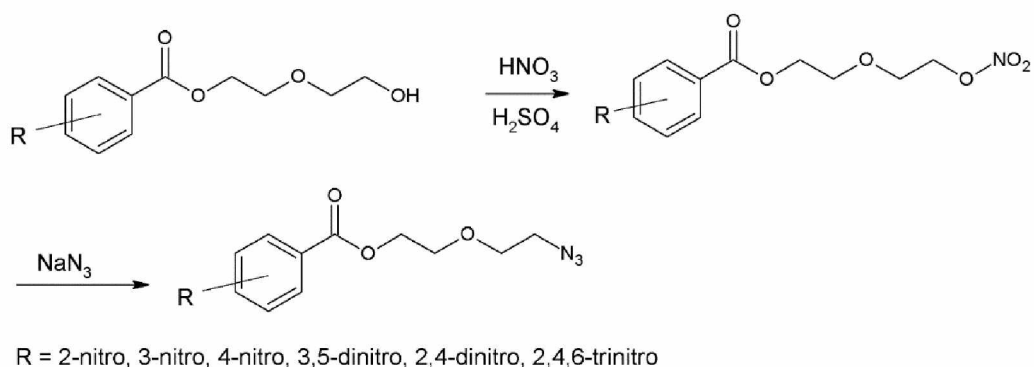
⁹Vzorek „dehtované části“ odparku byl podroben analýze na HPLC. Kromě píku diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) (36 % celkové plochy píků) bylo také nalezeno pět nových píků. Z těchto pěti píků, jeden odpovídal svým retenčním časem diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoátu (36 % celkové plochy píků). Další neznámý pik tvořil 23 % celkové plochy píků a zbylé 3 neznámé píky se pohybovali v řádech jednotek procent celkové plochy píků.

Tabulka 2 Výtěžky jednotlivých příprav diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů)

Látka	Gramové množství	Desítky gramů	V duplikátoru
DEG-bis(2-nitrobenzoát)	91 %	58 %	71 %
DEG-bis(3-nitrobenzoát)	79 %	82 %	72 %
DEG-bis(4-nitrobenzoát)	83 %	74 %	-
DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)	22 %	78 %	71 %

Diethylenglykol-nitrobenzoáty

Pokusy o přípravu diethylenglykolnitrobenzoátů byly prováděny s cílem připravit látky s volnou OH skupinou, kterou lze esterifikovat kyselinou dusičnou za vzniku příslušných nitroesterů. Tak by vznikly látky, které mají nitroskupiny vázané na aromatickém jádře a současně obsahují nitroesterovou skupinu ONO₂, tedy skupinu vyskytující se v nitrocelulóze. Další možností by bylo reakcí s azidem sodným vyměnit ONO₂ skupinu za azidoskupin (Obrázek 18). Obě skupiny látek by byly zajímavé jako aditiva propelentů.

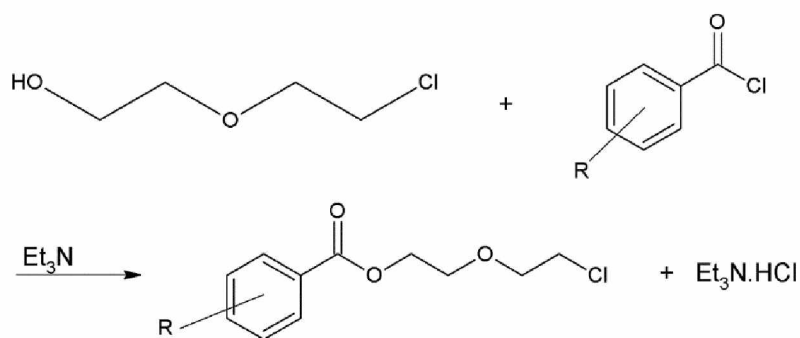


Obrázek 18 Návrh příprav nitroesterů a azidů z diethylenglykolnitrobenzoátů

Reakcí stechiometrických poměrů 4-nitrobenzoylchloridu nebo 3,5-dinitrobenzoylchloridu s diethylenglykolem vznikaly jako produkty převážně diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát) a diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát). Při zvýšení poměru diethylenglykolu vůči nitrobenzoylchloridům a pomalejším dávkování s cílem eliminovat vznik diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) vznikaly směsi diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) a další látky indikované na TLC a HPLC. Teoreticky by se mohlo jednat o diethylenglykol-nitrobenzoáty. Směs produktů také obsahuje diethylenglykol, který je z důvodu eliminace diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) v nadbytku. V každém případě jde o obtížně dělitelné směsi, kdy předpokládané diethylenglykol-nitrobenzoáty nelze účinně a jednoduše separovat. Proto bylo pro přípravu azidoderivátů použito jiného způsobu, popsaného v následující části.

Přípravy 2-(2-azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoátů a pokusy o přípravu 2-[(2-nitroxy)ethoxy]ethyl-nitrobenzoátů

Protože se diethylenglykol-nitrobenzoáty obtížně izolují, bylo použito komerčně dostupného 2-(2-chlorethoxy)ethanolu, který reakcí s nitrobenzoylchloridy poskytuje 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoáty. Takto byly připraveny 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-dinitrobenzoát a 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát (Obrázek 19).



Obrázek 19 Rovnice přípravy 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátů

Postup přípravy byl stejný, jako u běžné přípravy diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů), v toluenu za přítomnosti triethylaminu. Reakce probíhá snadno a s poměrně vysokými výtěžky (Tabulka 3), produkty jsou pevné látky nažloutlé barvy. Tyto látky se staly základem příprav nových derivátů diethylenglykolnitrobenzoátů.

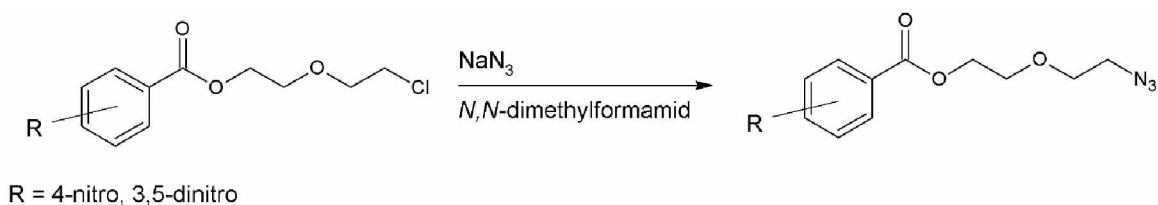
Tabulka 3 Výtěžky příprav chlorderivátů a azidoderivátů

Látka	Výtěžek
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	77 %
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	73 %
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	85 %
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	88 %
Diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoát*	79 %

*surový

2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát nebo 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát reakcí s azidem sodným poskytovaly příslušné azidoderiváty: 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát (Obrázek 20). Reakce probíhá při teplotě 55–60°C, v *N,N*-dimethylformamidu, reakční doba je 16 hodin. Produkt z reakční směsi lze získat separací

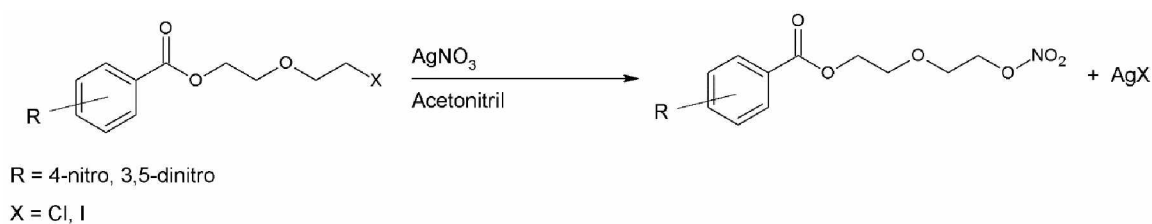
vodou, či extrakcí dichlormethanem. Ideální separace spočívá v naředění vodou (200 ml vody na 100 ml reakční směsi), kdy se vyloučí většina produktu (výťažky nad 85 %) ve formě granulí a produkt neobsahuje dimethylformamid. Další podíl (výtěžek 4–6 %) se získá extrakcí filtrátu dichlormethanem, ale tento podíl již obsahuje zbytkový dimethylformamid, což vede k pomalé krystalizaci produktu, který oproti produktu získaným separací výrazně tmavší a „mazlavý“. Výťažky 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu jsou v obou případech nad 80 % (Tabulka 3). Jde o pevné žluté až oranžové barvy. Celkové výťažky přípravy azidoderivátů jsou nad 65 % (vztaženo na výchozí 2-(2-chlorethoxy)ethanol).



Obrázek 20 Rovnice přípravy 2-(2-azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoátů

Přítomnost azidoskupiny v 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu je patrná podle pásů okolo 2100 cm^{-1} v infračerveném i Ramanově spektru. Elementární analýzy odpovídají navrženým strukturám: 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu.

V menší míře byly prováděny pokusy o přípravu 2-[(2-nitroxy)ethoxy]ethyl-nitrobenzoátů (Obrázek 21). Spočívaly v reakci 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu nebo 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu s dusičnanem stříbrným v acetonitrilu (reakční doba 11 hodin, za varu v acetonitrilu), podle obecného postupu popsáno v patentu [23]¹⁰.



Obrázek 21 Návrh přípravy 2-[(2-nitroxy)ethoxy]ethyl-nitrobenzoátů

Pomocí tenkovrstvé chromatografie byla indikována přítomnost výchozí látky a dále další tři skvrny nižší intenzity. Nicméně elementární analýza, FTIR a Ramanova spektra napovídají, že jde o málo přeměněnou výchozí látku.

¹⁰ Postupy pro přípravu 2-[(2-nitroxy)ethoxy]ethyl-nitrobenzoátů: kapitola 2.4.1, strana 40 a kapitola 2.4.2, strana 41.

Při pokusu nahradit chlor jódem podle modifikovaného postupu [24]¹¹ s cílem získat lépe odstupující halogen, reakce 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoátu s jodidem sodným v acetonu (Filkensteinova reakce), se získal rovněž výchozí 2-(2-chlorethoxy)ethyl-nitrobenzoát

3.2 Teploty tání, diferenční termická analýza, hustoty

Estery nitrobenzoových kyselin s alkoholy zmíněné v kapitole 1.11.3, strana 16 jsou nejčastěji používány jako výchozí látky k přípravě příslušných aminoderivátů mající použití v průmyslu polymerů. – z toho důvodu nejsou příliš uváděny jejich fyzikální vlastnosti, výjimku tvoří teploty tání. Z diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) má nejvyšší teplotu tání isomer 3,5-dinitro, poté 4-nitro, poté 3-nitro a nakonec 2-nitro (Tabulka 4). Diethylenglykol-bis(mononitrobenzoáty) mají teploty tání pod 100°C, což má význam při zpracování – lze s nimi snadněji pracovat v roztaveném stavu.

Tabulka 4 Teploty tání připravených látek

Látka	Teplota tání- bodotávek	Teplota tání- literatura
DEG-bis(2-nitrobenzoát)	77–79°C	-
DEG-bis(3-nitrobenzoát)	82–86°C	-
DEG-bis(4-nitrobenzoát)	96–99°C	94–96°C 1
DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)	150–152°C	150,5–151,5°C 9
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	39–41°C	-
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	60–62°C	-
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	36–37°C	-
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	68–69°C	-
Diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoát	83–85°C*	-

*surový

U připravených látek bylo chování za zvýšených teplot zjišťováno pomocí diferenční termické analýzy (Tabulka 5)¹²). Všechny látky mají počátek rozkladu stanovený diferenční termickou analýzou nad 165°C. Diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) mají počátky rozkladu nad 250°C, azidoderiváty nižší (pod 200°C). 2-(2-Azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoáty mají poměrně nízké teploty tání, např. 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát jen kolem 35°C, což by v praxi mohlo umožnit zpracovávat je i v kapalně fázi již za mírně zvýšených teplot. Současně je jejich teplota počátku

¹¹ Postupy pro přípravu 2-(2-iodethoxy)ethyl-nitrobenzoátů: kapitola 2.4.5, strana 38 a kapitola 2.4.6, strana 38.

¹² DTA záznamy jsou uvedeny v Příloze D, strana 78.

rozkladu o více, než 100°C vyšší, než tání (u obou azidů). Teploty tání a DTA charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 DTA charakteristiky připravených látek

Látka	Endotherma	Exotherma	
	Onset	Start	Maximum
DEG-bis(2-nitrobenzoát)	77°C	303°C	355°C
DEG-bis(3-nitrobenzoát)	86°C	287°C	361°C
DEG-bis(4-nitrobenzoát)	95°C	285°C	332°C
DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)	148°C	250°C	326°C
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	40°C	310°C	347°C
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	59°C	290°C	322°C
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	35°C	197°C	225°C
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	65°C	165°C	240°C
Diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoát	80°C	275°C	333°C

Hustoty diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) se pohybují v rozmezí 1,452 g/cm³ až 1,553 g/cm³. Nejvyšší hustotu má diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát), 1,553 g/cm³ a nejnižší hustotu má diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát), 1,452 g/cm³. Na hustotu má zřejmě největší vliv počet nitroskupin, 3,5-dinitroderiváty mají nejvyšší hustoty v každé z analogických skupin látek.

Tabulka 6 Hustoty připravených látek

Látka	Hustota
DEG-bis(2-nitrobenzoát)	1,496 g/cm ³
DEG-bis(3-nitrobenzoát)	1,452 g/cm ³
DEG-bis(4-nitrobenzoát)	1,459 g/cm ³
DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)	1,553 g/cm ³
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	1,410 g/cm ³
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	1,532 g/cm ³
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	1,274 g/cm ³
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	1,473 g/cm ³

3.3 Tenkovrstvá a kapalinová chromatografie

Pro tenkovrstvou chromatografii byla používána směs n-hexan:aceton:trichlormethan 6:1:3, již jde snadno identifikovat diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty), diethylenglykolnitrobenzoáty, chlorderiváty, azidoderiváty příslušných esterů nacházející se ve směsi. Získané retenční faktory jsou uvedeny v tabulce 7.

Pro kapalinovou chromatografii byly připraveny roztoky vyrobených diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů), jejich derivátů a příslušných nitrobenzoylchloridů rozpuštěním v rozpouštědle acetonitril:voda 60:40 o koncentraci 0,2–0,7 mg/ml. Mobilní fáze byla acetonitril:voda 60:40. Změřené retenční časy látek jsou uvedeny v tabulce 7. U diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) nebyly nalezeny příměsi přesahující 1,6 %¹³. Nejdelší retenční čas má diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát) a to 10,01 minut.

2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát a 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát obsahují malé množství (0,7 %) příslušných diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů), což dokazuje, že při reakci 2-(2-chlorethoxy)ethanolu s nitrobenzoylchloridem za přítomnosti triethylaminu dochází k částečné substituci chloru. U surového 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu byl nalezen nezreagovaný chlorderivát.

Jak u tenkovrstvé tak kapalinové chromatografie lze odlišit výchozí látku od příslušného produktu. Naproti tomu nejde dělit jednotlivé isomery, což v našem případě nevádí, ale při případné nitraci diethylenglykol-dibenzoátu, kdy může vznikat více isomerů, by bylo třeba podmínky analýzy změnit.

¹³ Uvedená procenta jsou vztažena na celkovou plochu absorpčních píků, jedná se pouze o orientační hodnotu.

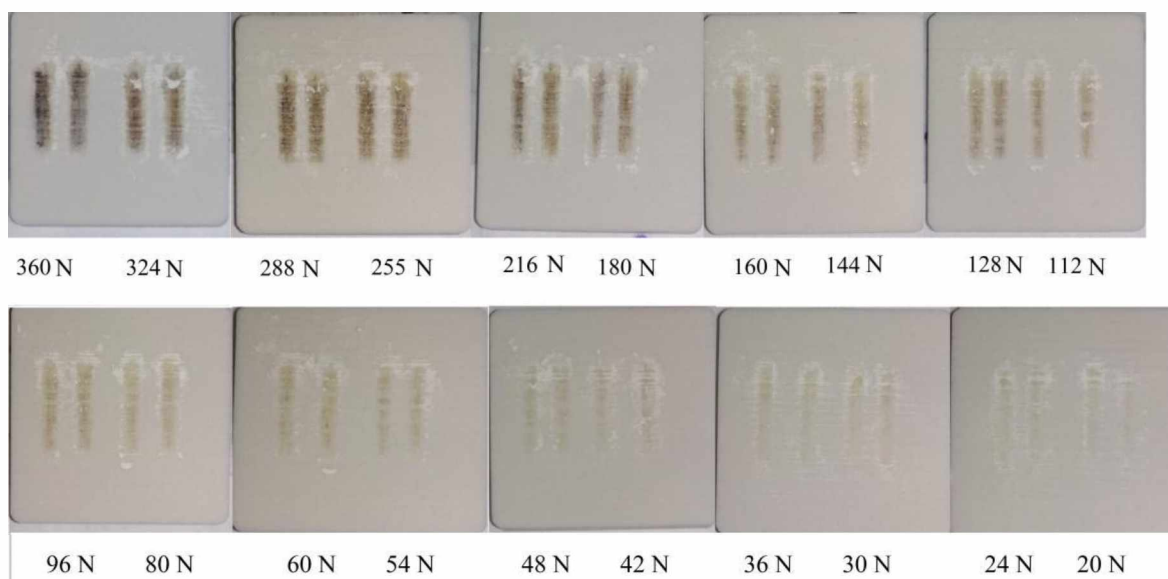
Tabulka 7 Retenční časy vzorků na HPLC a retardační faktory pro TLC

Látka	Retenční čas HPLC	R _f pro TLC
2-Nitrobenzoylchlorid	1,34 min	0,11
DEG-bis(2-nitrobenzoát)	7,02 min	0,47
4-Nitrobenzoylchlorid	1,34 min	0,07
DEG-bis(4-nitrobenzoát)	9,70 min	0,56
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	6,66 min	0,86
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát	6,70 min	0,88
3-Nitrobenzoylchlorid	1,37 min	0,07
DEG-bis(3-nitrobenzoát)	9,12 min	0,56
3,5-Dinitrobenzoylchlorid	1,31 min	0,00
DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)	10,02 min	0,32
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	6,49 min	0,67
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát	6,55 min	0,79
Kyselina 3,5-dinitrobenzoová	1,34 min	-
Odparek DEG-bis(3,5-dinitrobenzoátu)	10,01 min	-
Diethylenglykol-3,5-dinitrobenzoát	2,93 min	0,11
Diethylenglykol-4-nitrobenzoát*	-	0,14

*předpokládaný

3.4 Citlivostní parametry

Diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) (2-nitro, 3-nitro, 4-nitro, 3,5-dinitro) spolu s 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátem a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátem byly podrobeny testům citlivosti na náraz a na tření. Při měření citlivosti ke tření u všech měřených látek dochází k tmavnutí již od třecích sil v řádech desítek N, přičemž intenzita tmavnutí se zvyšuje s třecí silou (Obrázek 22 a Příloha B, strana 62).



Obrázek 22 Výsledky citlivostních zkoušek diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) v N

K jiným pozitivním projevům iniciace (třesk, zadýmení, výbuch), kterými se projevují „klasické“ výbušiny, při zkoušce nedochází. Z těchto důvodů nelze stanovit jednoznačnou hodnotu citlivosti ke tření. Pro porovnání byly provedeny testy citlivosti na tření u kyseliny benzoové, polyethylenglykol-dinitrátu ($M = 950\text{--}1050\text{ g/mol}$) a 5-fenyltetrazolu. Tyto látky se chovají obdobně jako diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty), tj. citlivostní zkouška se projeví zčernáním destičky. Tímto bylo zjištěno, že při tření může docházet k černání látek, které nejsou klasifikované jako látky nebezpečné výbuchem.

Podle norem [26–28], pokud při rozkladu nedochází k dalším projevům iniciace (třesk, zadýmení, záblesk), tak je látka klasifikována jako necitlivá na tření. Tudíž lze podle výsledků citlivostních zkoušek považovat připravené diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) a jejich deriváty za látky necitlivé ke tření.

Při testu citlivosti látek na náraz nedošlo téměř k žádné viditelné reakci látky na náraz. Pouze na okrajích testovacího válečku bylo pozorované slabé tmavnutí vzorku, což lze přikládat k reakci způsobené zahřátím vlivem tření válečku o kroužek během nárazu. Použité síly nárazu se pohybovali od 10–100 Newtonů.

3.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Připravené diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) byly analyzovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (Příloha E, strana 82). Zkoumané diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) tvoří shluky (tzv. bulky) krystalů dosahující velikosti až několik desítek mikrometrů. Dílčí krystaly se liší svým tvarem a velikostí od 2 μm až po 20 μm (s výjimkou diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoátu))

a nelze určit jejich krystalovou strukturu. Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát), rekrystalizovaný z isopropyl-acetátu tvořili krystaly tvarem připomínající ploché šestistěny o velikosti 10–80 μm .

3.6 Analýza infračervených a Ramanových spekter

Vhodnou metodou pro hodnocení struktury látek a shody připravených látek se standardy pro používané výchozí látky (nitrobenzoylchloridy, 2-(2-chloroethoxy)ethanol, diethylenglykol) a připravené produkty (diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty), 2-(2-chloroethoxy)ethyl-4-nitrobenzoáty a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoáty) je infračervená a Ramanova spektroskopie.

U **CH skupin** se vyskytují valenční vibrace C-H aromatického kruhu a -CH₂- skupin v „diethylenglykolových“ částí molekuly. Pásky těchto skupin leží kolem 3 000 cm^{-1} ($\pm 150 \text{ cm}^{-1}$), přičemž pásky valenční vibrace CH aromatického kruhu mají hodnoty nad 3 000 cm^{-1} , pásky CH₂ skupin pod 3 000 cm^{-1} .

Významný je pás **C=O skupiny esterů** (Ar-(C=O)-O-CH₂-), skupina je přítomna u diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů), 2-(2-chloroethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátů a 2-(2-azidoethoxy)-ethyl-4-nitrobenzoátů. U všech sloučenin leží tyto pásky v rozmezí 1714–1722 cm^{-1} v infračervených spektrech a 1714–1734 cm^{-1} v případě Ramanových spekter. U nitrobenzoylchloridů, které jsou výchozími látkami, je u pásek náležejících C=O skupině patrný posun k vyšším vlnočtům, než u výše jmenovaných esterů. Nejvíce u 2-nitrobenzoylchloridu, kdy v infračervených spektrech má jeden jeho pás hodnotu vlnočtu 1791 cm^{-1} a druhý pás 1755 cm^{-1} . Tyto vyšší vlnočty jsou s nejvyšší pravděpodobností způsobeny přítomností kovalentně vázaného chloru s -I efektem. Naproti tomu látky, které nemají C=O skupinu esterovou nebo spojenou s chlorem, mají vlnočty C=O skupiny hodnotu pod 1 700 cm^{-1} (kyselina 3,5-dinitrobenzoová 1698 cm^{-1} , kyselina benzoová 1677 cm^{-1}); zde se projeví konjugace s aromatickým jádrem, která není kompenzována přítomností skupiny s -I efektem (v našem případě se nevyskytuje -Cl nebo oxyskupina -O- v esteru).

Aromatické jádro, pro které jsou typické jeden nebo více pásek kolem 1600 cm^{-1} způsobené valenční vibrací CC aromatického jádra, má ve FTIR zpravidla dva pásky 1577–1631 cm^{-1} . 3,5-Dinitroderiváty popsané v diplomové práci mají jeden z pásek na hodnotách kolem 1630 cm^{-1} (v poměrně úzkém rozmezí 1627–1631 cm^{-1}). Na relativně vysoký posun vlevo mají obecně vliv CO a NO₂ skupiny navázané na jádro, v případě 3,5-dinitroderivátů je jich potom nejvíce. Pás 1630 cm^{-1} má i kyselina 3,5-dinitrobenzoová. Diethylenglykol-dibenzoát (obsahuje aromatické jádro bez nitroskupin) má pásky 1584 a 1601 cm^{-1} , jak ve FTIR tak v Ramanových spektrech.

Valenční asymetrická vibrace nitroskupin: silná intenzita je v infračervených, střední v Ramanových spektrech. Vyskytuje u všech látek v rozmezí 1519–1548 cm^{-1} , což je běžné rozmezí udávané v literatuře pro nitroskupiny. Hodnoty vlnočtů pro pásy valenčních vibrací nitroskupin a C=O skupin jsou uvedeny v tabulce 8. Infračervená a Ramanova spektra látek jsou uvedeny v příloze C, strana 64.

Symetrická valenční vibrace nitroskupiny, má u všech nitrolátek uvedených v diplomové práci hodnoty v rozmezí 1340–1365 cm^{-1} a je velmi silná v Ramanových spektrech, kde je tvoří pásy s největší intenzitou. Zajímavé je, že u výchozích nitrobenzoylchloridů na hodnotu vlnočtu nemá vliv poloha nitroskupiny v aromatickém jádru, všechny uvedené nitrobenzoylchloridy (tj. s nitroskupinami v polohách 2-, 3-, 4- nebo 3,5-) absorbují při 1348 cm^{-1} nebo 1349 cm^{-1} .

Tabulka 8 Valenční vibrace nitroskupin a karbonylových skupin připravených látek (v cm^{-1})

Látka / cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$		$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$		$\nu(\text{C}=\text{O})$	
	FTIR	Raman	FTIR	Raman	FTIR	Raman
DEG-bis(2-nitrobenzoát)	1523	1529	1348	1349 1362	1722	1723
DEG-bis(3-nitrobenzoát)	1527	1531 1521	1348	1354	1714	1726 1714
DEG-bis(4-nitrobenzoát)	1519	1535 1520	1348	1354	1720	1732 1720
DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)	1540	1543	1344	1363 1350	1722	1734
2-(2-Chloroethoxy) ethyl-4-nitrobenzoát	1520	1530	1348	1353	1711	1712
2-(2-Chloroethoxy) ethyl-3,5-dinitrobenzoát	1536	1552 1534	1342	1355 1343	1724	1725
2-(2-Azidoethoxy) ethyl-4-nitrobenzoát	1523	1528	1350	1353	1714	1717
2-(2-Azidoethoxy) ethyl-3,5-dinitrobenzoát	1537	1552 1536	1342	1357 1344	1727	1729

Deformační vibrace nůžková je viditelná více v infračervených spektrech a vyskytuje se v rozmezí $1440\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$, způsobena je $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ skupinami příslušné ethylenglykolové části molekuly.

Asymetrická valenční vibrace kolem -O- skupiny esterů, $-(\text{CO})\text{-O-CH}_2-$ se v infračervených spektrech projevuje jedním nebo více silnými pásy v rozmezí $1263\text{--}1293\text{ cm}^{-1}$. Intenzita je srovnatelná nebo vyšší, než u C=O skupiny. Tyto vibrace ale nelze oddělit od těch, které způsobuje oxy skupina ethylenglykolu ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$).

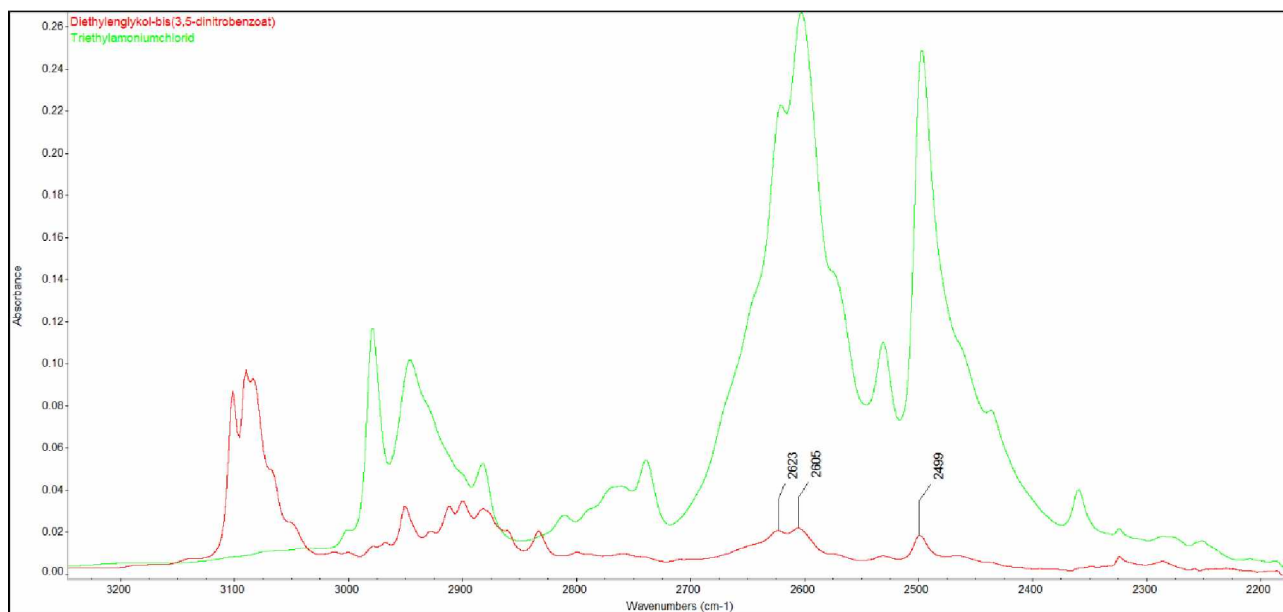
Zajímavá je **rovinná deformační vibrace aromatických CH skupin** blízko 1000 cm^{-1} , viditelná dobře v Ramanových spektrech. Je typická pro monosubstituci, 1,3-disubstituci a 1,3,5-trisubstituci aromatického jádra (příčemž nezávisí na typu substituentu). U diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu) a diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu) má hodnotu 1002 cm^{-1} , pro 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát (1005 cm^{-1}), 3-nitrobenzoylchlorid (1003 cm^{-1}), 3,5-dinitrobenzoylchlorid (1004 cm^{-1}) a kyselina 3,5-dinitrobenzoová, (1005 cm^{-1}). Vykazují ji i monosubstituované aromáty s jedním libovolným substituentem na benzenovém jádře, například kyselina benzoová (1002 cm^{-1}) 3,5-dinitrobenzoová, (1005 cm^{-1}) a diethylenglykol-dibenzoát (1003 cm^{-1}).

Mímorovinná deformační vibrace **aromatických CH skupin** je **doprovázena pásy silné** intenzity v infračervených spektrech. U DEG-bis(nitrobenzoátů) se vyskytuje v rozmezí $690\text{--}780\text{ cm}^{-1}$.

U 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu je významná asymetrická vibrace azidoskupiny $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$, kovalentně vázané na uhlík. Vyskytuje se kolem 2100 cm^{-1} . Projevuje se v infračervených spektrech několika pásy střední intenzity v rozmezí $2071\text{--}2161\text{ cm}^{-1}$. V Ramanových spektrech jsou přítomny pásy nízké intenzity s hodnotami vlnočtů 2104 cm^{-1} pro 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát a 2095 cm^{-1} pro 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát. Pásy kolem 2100 cm^{-1} jsou spolehlivým indikátorem úspěšného zavedení azidoskupiny do molekuly.

Výše uvedená spektrální interpretace byla provedena s využitím příruček. [29, 30]

Pomocí FTIR lze sledovat zbytkový *N,N*-dimethylformamid, pokud se vyskytoval jako rozpouštědlo, dále například diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) obsažené v triethylamin hydrochloridu¹⁴ lze identifikovat podle přítomnosti píku o vlnové délce cca 1714–1725 cm^{-1} patřící vibracím C=O skupiny. Naopak, triethylamin hydrochlorid obsažený v diethylenglykol-bis(nitrobenzoátech) lze identifikovat podle přítomnosti pásů N-H „stretching“ kolem 2602 cm^{-1} a 2496 cm^{-1} . (Obrázek 23)



Obrázek 23 Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát kontaminovaný triethylamin hydrochloridem

¹⁴ V některých postupech je triethylamin odseparován v pevném stavu před získáním diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů).

4. ZÁVĚR

Diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) lze připravit z příslušných nitrobenzoylchloridů a diethylenglykolu v toluenu za přítomnosti triethylaminu, který váže chlor z reakční směsi ve formě hydrochloridu. V diplomové práci použita reakce chloridů nitrobenzoových kyselin jako výchozích látek je rychlejší oproti příslušným karboxylovým kyselinám, ale jejich nevýhodou je jejich vyšší cena oproti příslušným karboxylovým kyselinám. Výtěžky se pohybují nad 70 %, odpadem je triethylamin hydrochlorid.

Při pokusu připravit diethylenglykol-nitrobenzoáty, z důvodu převodu přítomné OH skupiny na nitroxy (ONO_2) a posléze azidoskupinu (N_3), vznikají příslušné směsi diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů), diethylenglykol-nitrobenzoátů a diethylenglykolu, ze kterých se diethylenglykol-nitrobenzoáty obtížně isolují.

2-(2-Azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoáty lze snadno připravit z komerčně dostupného 2-(2-chlorethoxy)ethanolu reakcí s 4-nitrobenzoylchloridem nebo 3,5-dinitrobenzoylchloridem a triethylaminem v prostředí toluenu a následnou reakcí vzniklého 2-(2-chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu nebo 2-(2-chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu s azidem sodným v *N,N*-dimethylformamidu. Tím se získají 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát nebo 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát, látky obsahující v molekule jak nitroskupinu, tak azidoskupinu.

Připravené produkty lze snadno identifikovat pomocí chromatografických metod, kdy lze rozlišit produkty od výchozích látek a příměsí. Další vhodné a požité analytické metody jsou elementární analýza, stanovení chloru, měření infračervených a Ramanových spekter. Pomocí infračervených spekter lze nalézt výchozí látky nebo triethylamin hydrochlorid v připravených látkách.

Všechny připravené diethylenglykol-bis(nitrobenzoáty) a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoáty jsou necitlivé k nárazu a ke tření. Zkouška citlivosti ke tření je doprovázena černáním látek, ale bez dalšího zvukového nebo světelného projevu a bez dýmu. Látky na diferenční termické analýze vykazují exotermní rozklad.

Teploty tání diethylenglykol-bis(mononitrobenzoátů) a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-nitrobenzoátů jsou pod 100°C . K exotermnímu rozkladu u připravených látek dochází až nad 200°C , s výjimkou je 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu, který se rozkládá při 165°C . Hustoty látek se pohybují v rozmezí $1,41\text{--}1,55\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Ramanova a infračervená spektroskopie nedokáže rozlišit směsi diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) a diethylenglykolnitrobenzoátů. Vhodnými metodami k rozlišení těchto směsí jsou HPLC či TLC. Osvědčenou mobilní fází pro TLC je *n*-hexan:aceton:trichlormethan 6:1:3.

5. LITERATURA

1. W. Koike, M. Takayama, H. Oashi, C. Yazawa: Methods for the preparation of polyurethane elastomers based on polyethyleneglycol bis(4-aminobenzoates). US Patent 4,2463,92, 1981.
2. Š. Frebort: osobní sdělení, Explsoia a.s., 2019.
3. J. R. Rumble, Ed.: Handbook of Chemistry and Physics, 98th edition, CRC Press, Boca Raton, **2017**.
4. A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, L. Kovalenko, K. Pelz, W. Weissflog: Polymorphic smectic A phases in perfluoroalkylated mesogenic dimers. *Liquid Crystals*, **2001**, 28 (10), 1451-1461.
5. Boletim da Faculdade de Filosofia, ciencias e letras de Universidade de Sao Paulo: *Química*. **1951**, 3, 133-139.
6. R. Gipp, R. Kubens, R. Smitz-Josten, R. Wolf, R. Wegler: Mouldings, Coatings, Films and Bonds from Epoxide Compounds. *GB Patent 1,182,377*, **1970**.
7. T. Boehm, H. Thieme, Beiträge zum Nachweis der Glykole und des Glycerins. *Die Pharmazie* **1956**, 11 (3), 175-179.
8. Whistler, Roy L.; Frowein, Armin, *Journal of Organic Chemistry*, **1961**, 26, 3946-3948.
9. Orchin, M.: Report on ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, and diethylene glycol, Journal of the Association of Official Agricultural Chemists, vol. 26, p. 99, **1943**, 26, 99-101.
10. Song Ri, Xu Zhixiang, Liu Dabin: Synthesis of di(3, 5-dinitrobenzoic acid) Diglycol Ether. *Baopo Qicai*, **2008**, 37(1), 1-3.
11. Feng Lin, Qiang Feng, Xiuling Cui a Qiuling Song. Synthesis of esters from aldehydes or carboxylic acids with dichloromethane, dichloroethane or dichloropropane under mild conditions. *RCS Advances*, **2013**, 3 (43), 20246-20253.
12. Monsanto Company: Method for making alkylene or cykloalkylene bis nitrobenzoates and of alkylene or cykloalkylene bis amino-benzoates therefrom. *GB patent 1,147,499*, **1974**.
13. S. Chakraborty, A. Saha, K. Basu, C. Saha; Solid-Phase Benzoylation of Phenols and Alcohols in Microwave Reactor: *An Ecofriendly Protocol*; **2015**, 45(20), 2331-2343.
14. Q. Y. Feng, J. Zhu, M. X. Wang, S. Tong: Organocatalytic Double Ugi Reaction with Statistical Amplification of Product Enantiopurity: A Linker Cleavage Approach To Access Highly Enantiopure Ugi Products, *Organic Letters*, **2019**, 22 (2), 483-487.
15. I. Victor Paul Raj, A. Suadala: A facile direct conversion of aldehydes to esters and amides using acetone cyanohydrin, *Tetrahedron Letters*, **2005**, 46 (48), 8303-8306.
16. M. J. Deetz, M. Shang, B. D. Smith: A Macrobicyclic Receptor with Versatile Recognition Properties: Simultaneous Binding of an Ion Pair and Selective Complexation of Dimethylsulfoxide. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122 (26), 6201-6207.
17. L. Ya. Shiteinberg: Effect of cocatalysts on the reaction of 4-nitrobenzoic acid with ammonia catalyzed by boric acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2006**, 79 (8), 1296-1299.
18. J. Gasparić, J. Borecký: Identifizierung organischer Verbindungen. *Journal of Chromatography*, **2006**, 5, 466-499.

19. H. Brintzinger, H. Koddebusch: Amid- und Ester-amid-Bildung zwischen carbonsäurechloriden und Mono-, Di- und Triäthanolamin. *Chemische Berichte*, **1949**, 82 (3), 201-203.
20. A. Chrzaszczewska: Carboxylic Acid Esters of 2-Hydroxyethylamines and Derivatives. II. Synthesis of N,N bis(2-Hydroxyethyl)-2-Aminoethyl p-Nitrobenzoate and its Hydrochloride and N,N bis(2-Chloroethyl)-2-Aminoethyl p-Nitrobenzoate Hydrochloride. *Lodz.Towarz.Nauk.Wydzial III*, **1960**, 4, 77-84.
21. Z. Jalový, L. Dubská, J. Moravec: Shrnutí výsledků přípravy diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů) za rok 2019 zpráva č. 0840/19; VÚPCH/9009/2019, pro Explosia a.s., 2019.
22. N. Halland, A. Braunton, S. Bachman, M. Marigo, K. A. Jørgensen: Direct Organocatalytic Asymmetric α -Chlorination of Aldehydes. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126 (15), 4790-4791.
23. R. Earl, M. Ezawa, X. Fang, D. Garvey Nitrosated nonsteroidal antiinflammatory compounds, compositions and methods of use. *WO Patent WO 2004/004648*, **2004**.
24. Smith, Maree Therese: Preparation of opioid conjugates containing a nitrooxy moiety for use in pharmaceutical compositions for treating pain. *WO Patent 2,006,066,362*.**2005**.
25. H.T. Clarke, W.W. Hartman: 2,4,6-Trinitrobenzoic acid. *Organic Syntheses*, **1922**, 2, 95.
26. ČSN EN 13631-3–Výbušniny pro civilní použití – Brizantní trhavinny – Část 3: Stanovení citlivosti výbušnin ke tření.
27. UN Recommendation on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, United Nations, New York, 2019[13.4.2 Test 3(b)(i)].
28. STANAG 4487: Explosives, Friction Sensitivity Tests; Annex A.
29. G. Socrates: Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Wiley, Chichester, 2011.
30. P. Larkin: Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretations, Elsevier, Amsterdam, 2011.

6. PŘÍLOHY

Příloha A. Používané názvosloví esterů nitrobenzoových kyselin s vícesytnými alkoholy

Systematické názvy esterů lze obecně tvořit opisem nebo užít spojení alkyl-anion kyseliny, přičemž alkyl je odvozen od příslušného alkoholu, který se podílel na vzniku esteru. Ester ethanolu a kyseliny octové je pojmenován jako ethyl-acetát, ester methanolu a kyseliny dusičné má systematický název methyl-nitrát. V názvech v angličtině je namísto pomlčky mezera: tedy ethyl acetate, methyl nitrate.

V diplomové práci se kromě jednoduchého dvojsytného alkoholu ethylenglykolu (systematicky ethan-1,2-diol) vyskytují alkoholetery a alkoholaminy. Takto je u esteru ethylenglykolu s 4-nitrobenzoovou kyselinou (látka I) systematický název: ethan-1,2-diyl-bis(4-nitrobenzoát). V případě symetrických alkohol etherů, například u diethylenglykolu (systematicky 2,2'-oxydiethanol), je název mírně složitější: u esteru diethylglykolu s kyselinou 4-nitrobenzoovou (látka II) je systematický název: oxydiethan-2,1-diyl-bis(4-nitrobenzoát), kde v části názvu „-2,1-diyl“ lokant 2 (první z lokantů) vyjadřuje připojení k oxyskupině (-O-) a lokant 1 (druhý z lokantů) odkazuje na místo s OH skupinou původního alkoholu. U esterů vyšších polyethylglykolů a ethanolaminů by první části názvu (s koncovou-yl) byly poměrně složité a málo vypovídající o struktuře látky. Proto se v diplomové práci přistoupilo k pojmenování semisystematickému, současně nejčastěji používanému v odborné literatuře, typu alkohol-anion kyseliny. Pomlčka je pouze v českém názvu, v anglickém zpravidla není.

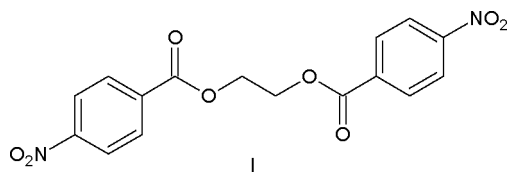
Příklady užívaných semisystematických názvů:

a) diethylenglykol-dibenzoát (systematicky oxydiethan-2,1-diyl-dibenzoát),

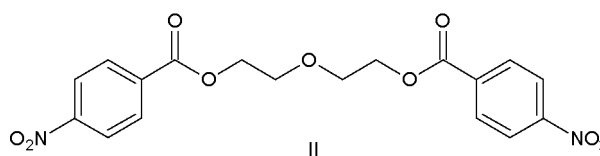
anglicky diethyleneglycol dibenzoate (Obrázek 3, strana 15),

b) pro ester (I): ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát),

c) pro ester (II): diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát).



syst. ethan-1,2-diyl-bis(4-nitrobenzoát)
semisyst. ethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)



syst. oxydiethan-2,1-diyl-bis(4-nitrobenzoát)
semisyst. diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)

Příloha B. Fotografie destiček pro test citlivosti na tření

Citlivost na tření diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoátu)



360 N 324 N 288 N 255 N 216 N 180 N 160 N 144 N 128 N 112 N



96 N 80 N 60 N 54 N 48 N 42 N 36 N 30 N 24 N 20 N

Citlivost na tření diethylenglykol-bis(nitrobenzoátů)

288 N 255 N 160 N 144 N 96 N 80 N 48 N 42 N 24 N 20 N



DEG-bis(3,5-dinitrobenzoát)

DEG-bis(4-nitrobenzoát)

DEG-bis(3-nitrobenzoát)

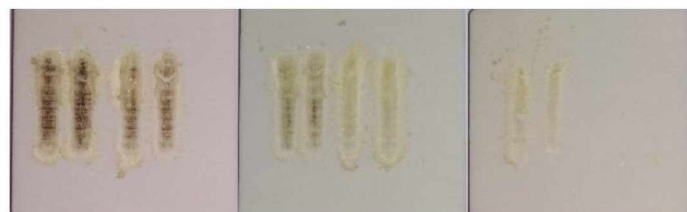
DEG-bis(2-nitrobenzoát)

**Citlivost na tření 2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoátu
a 2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoátu**

360 N 216 N 108 N 56 N 28 N



2-(2-azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát



2-(2-azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát

Citlivost na tření kyseliny benzoové, 5-fenyl-1H-tetrazolu a PEGN 950-1050

360 N 216 N 108 N 56 N 28 N



Kyselina benzoová



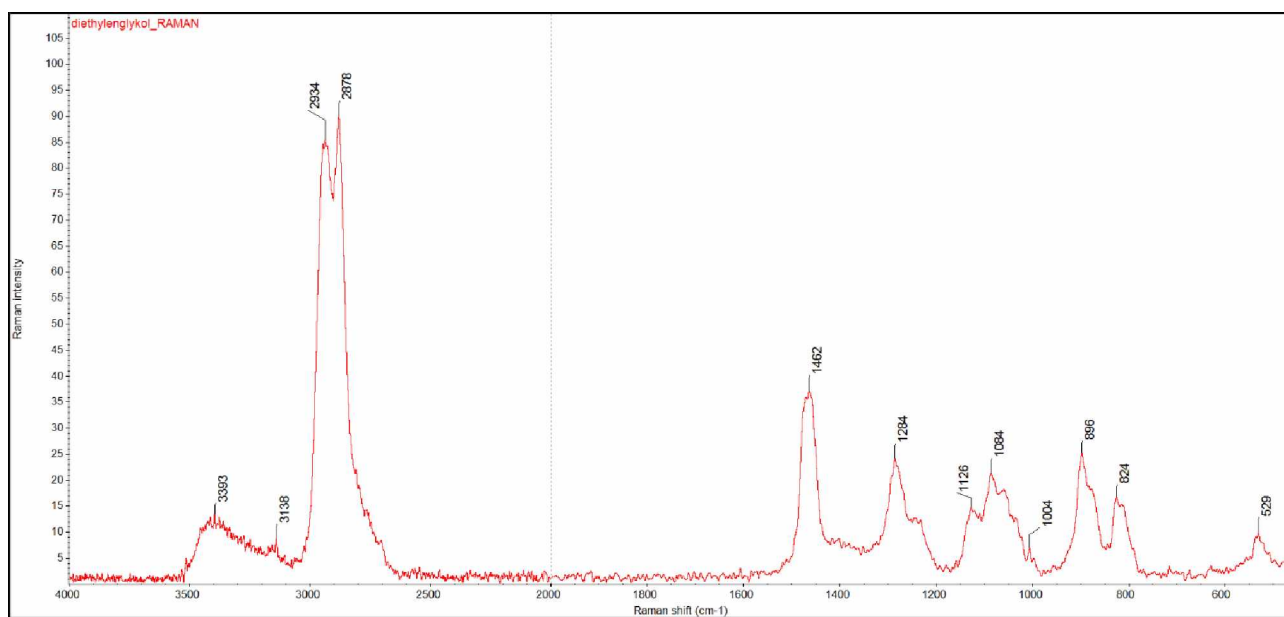
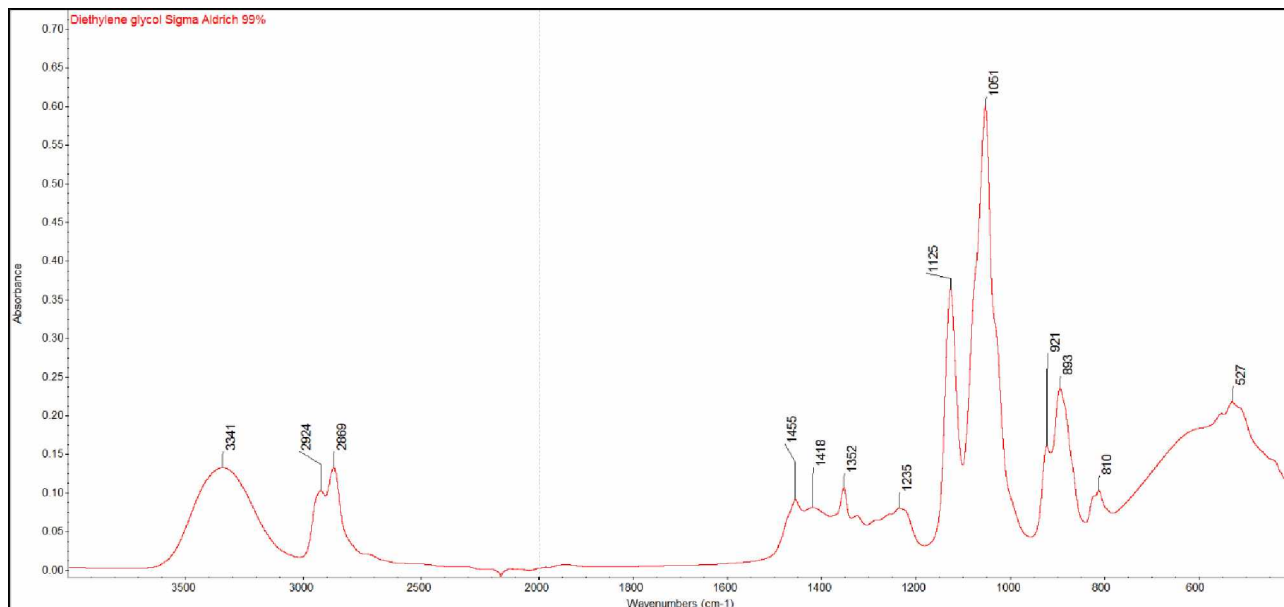
5-Fenyl-1H-tetrazol



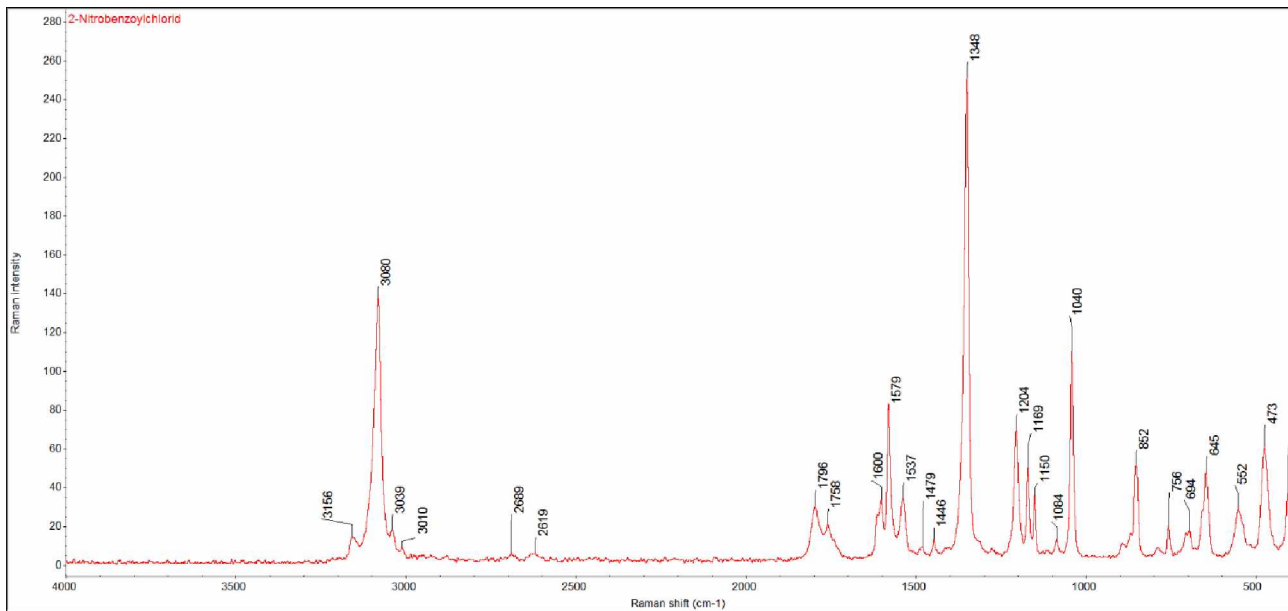
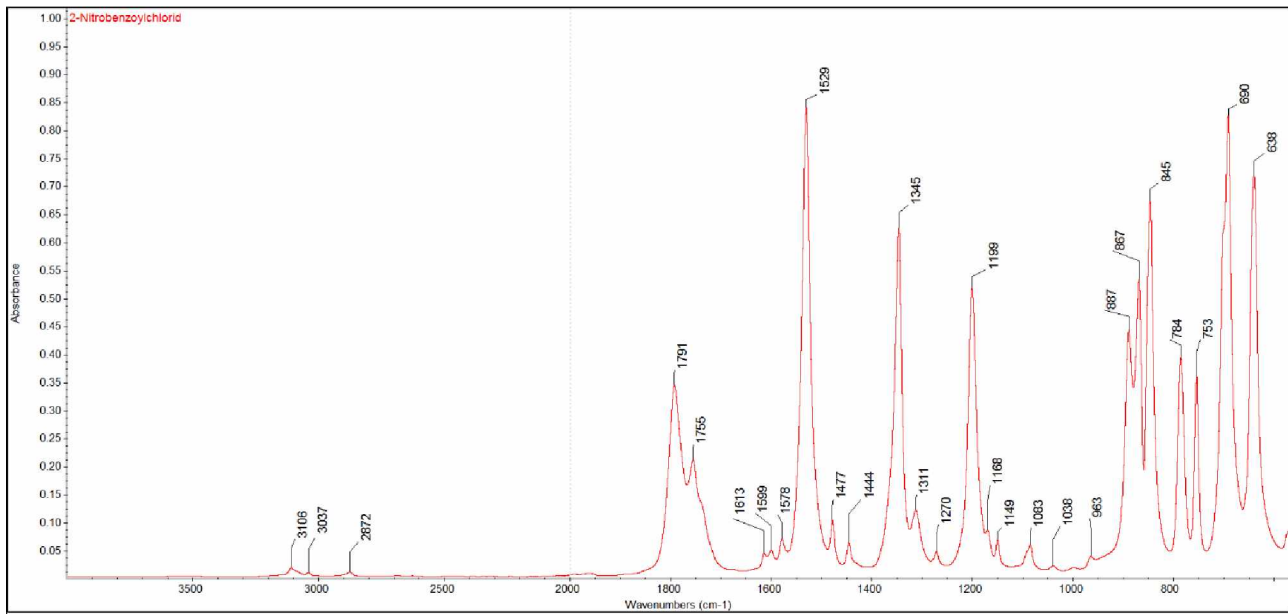
PEGN 950-1050

Příloha C. Infračervená a Ramanova spektra

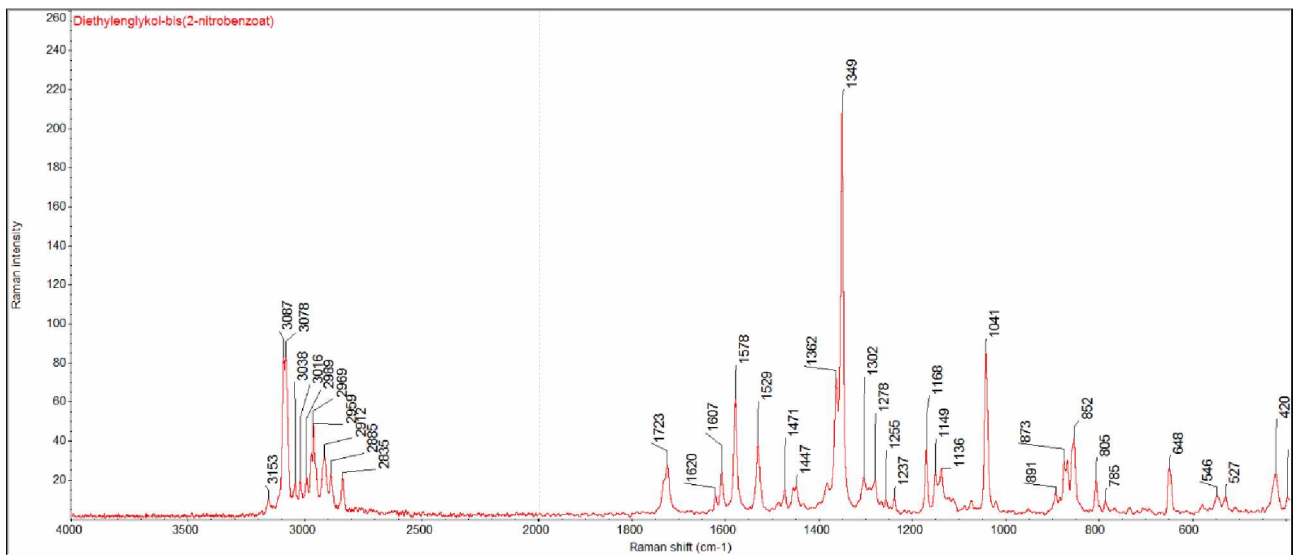
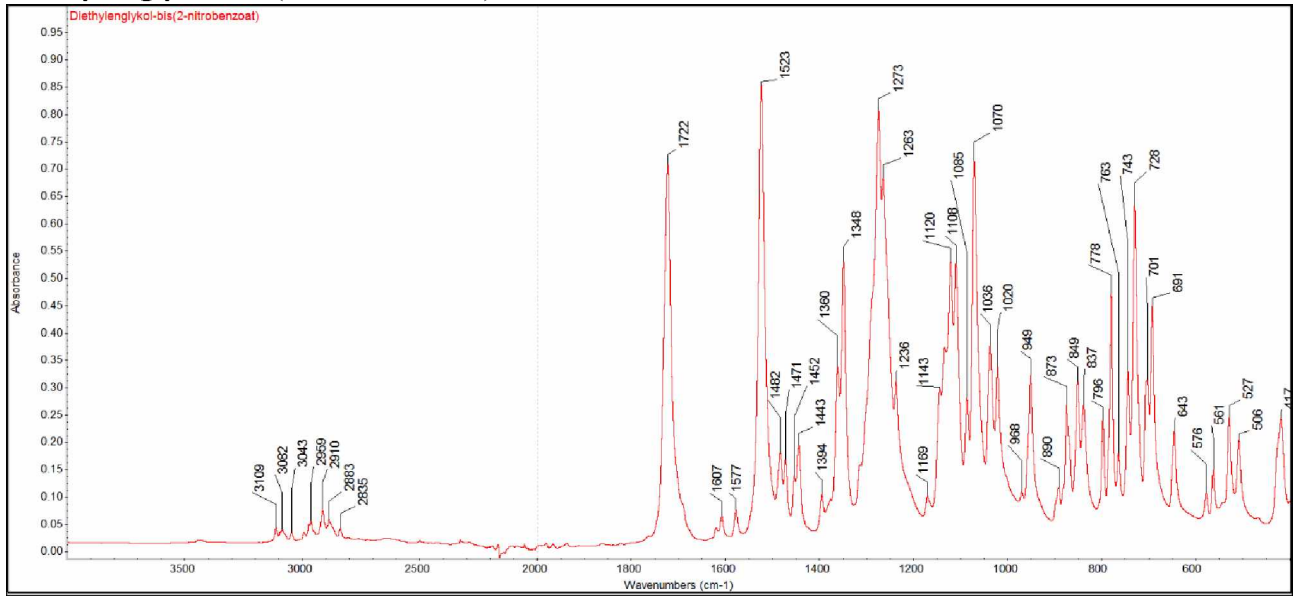
Diethylenglykol



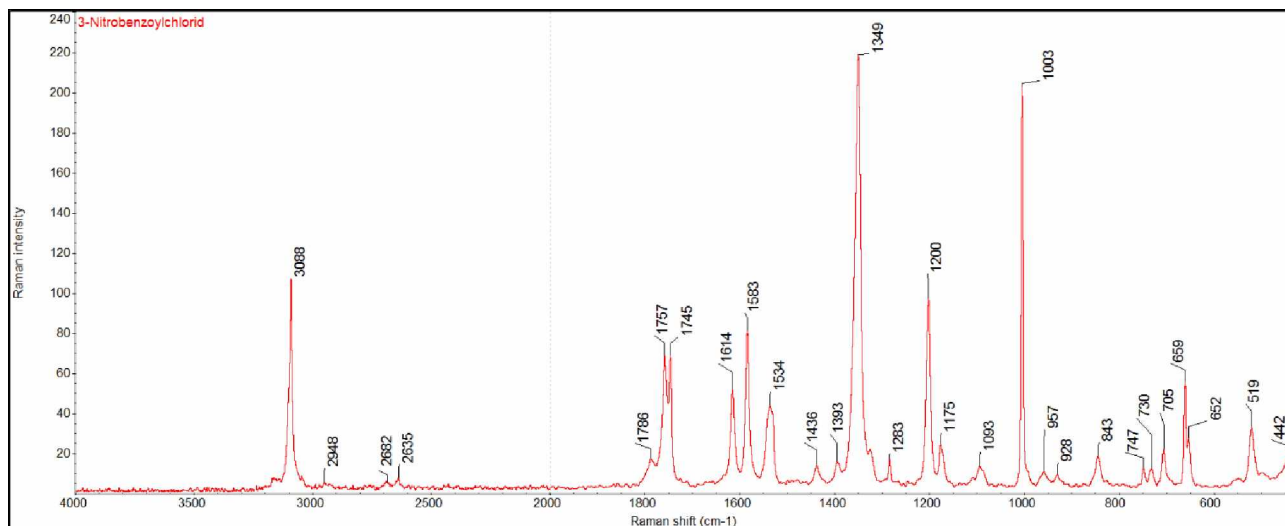
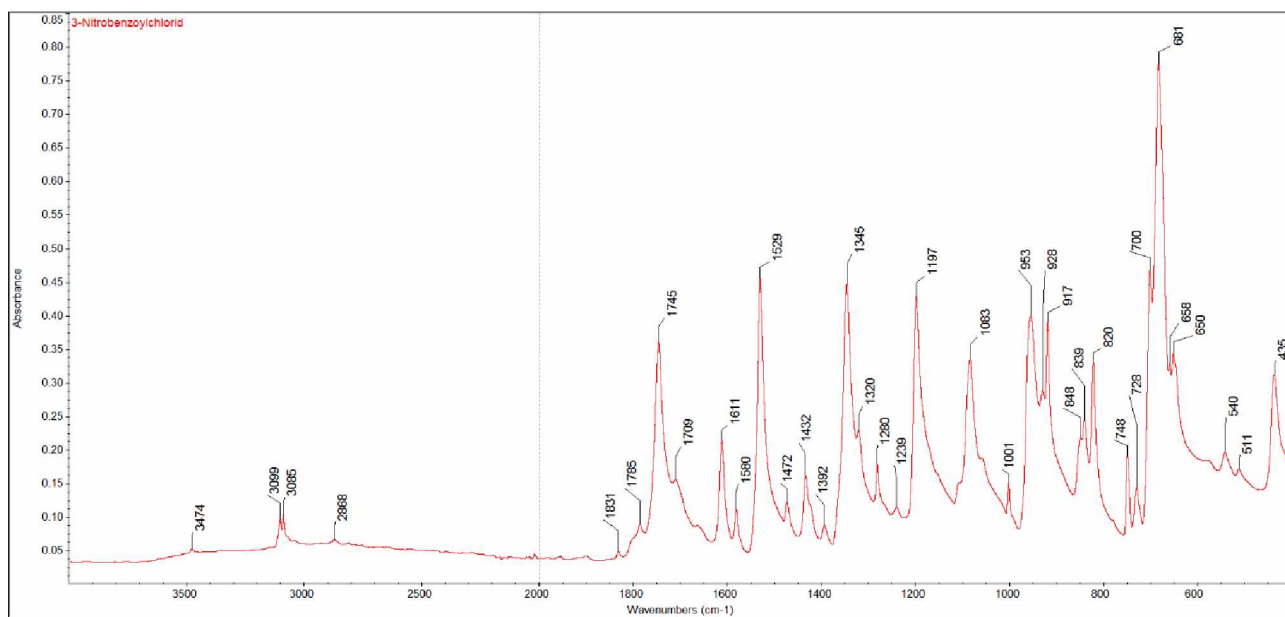
2-Nitrobenzoylchlorid



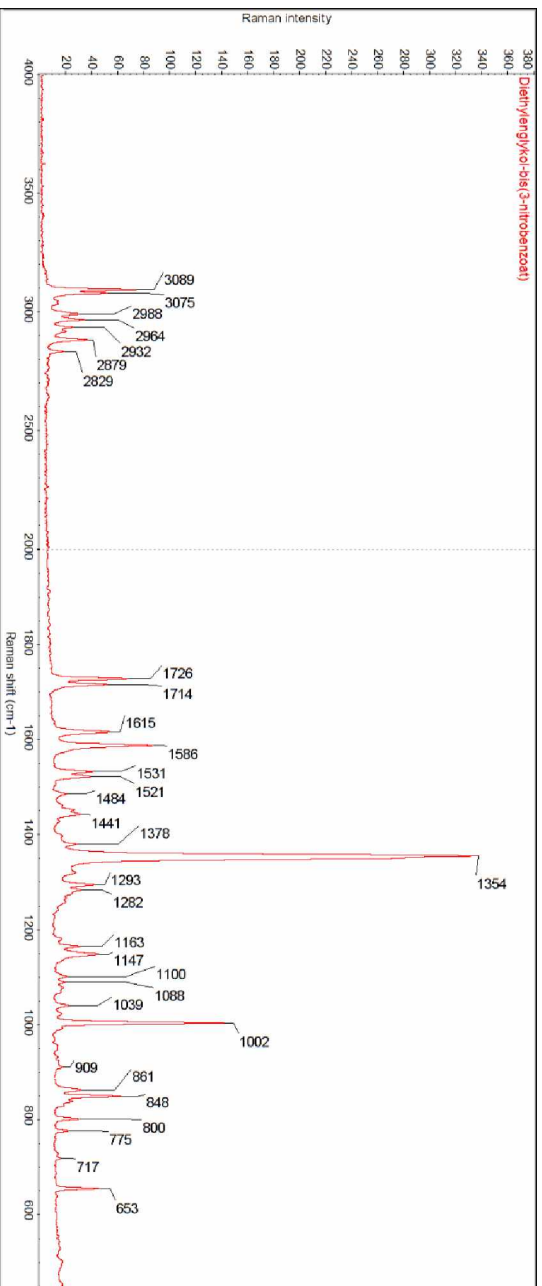
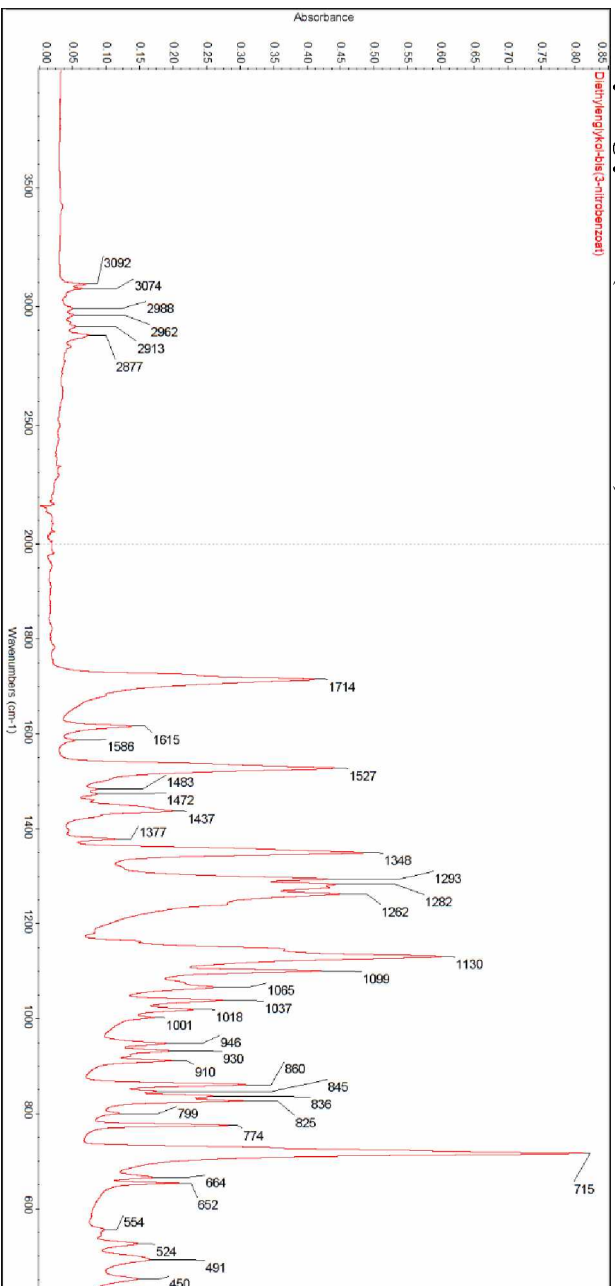
Diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát)



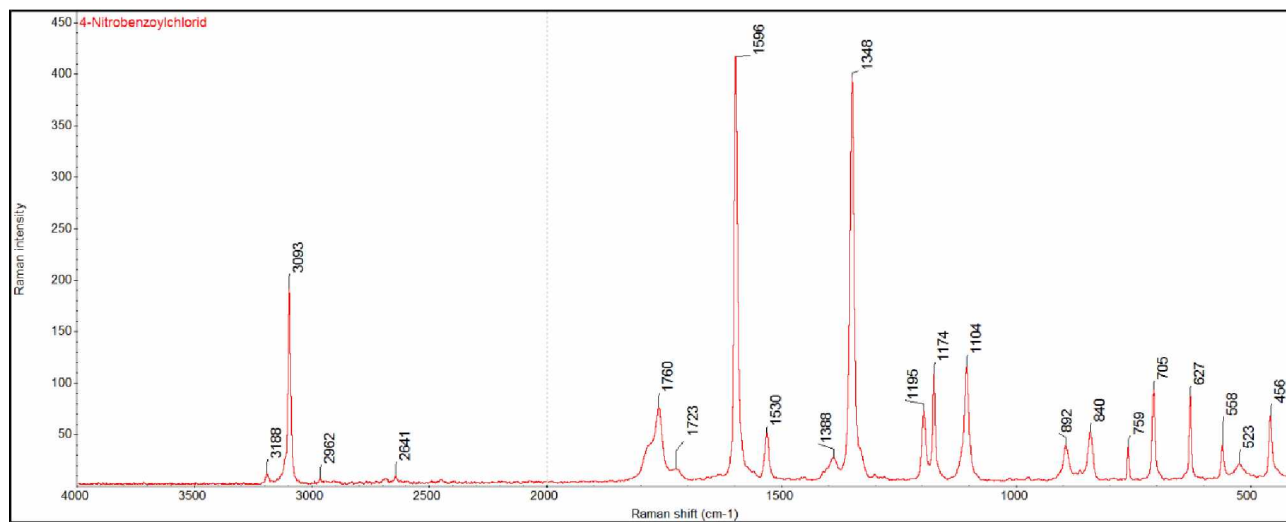
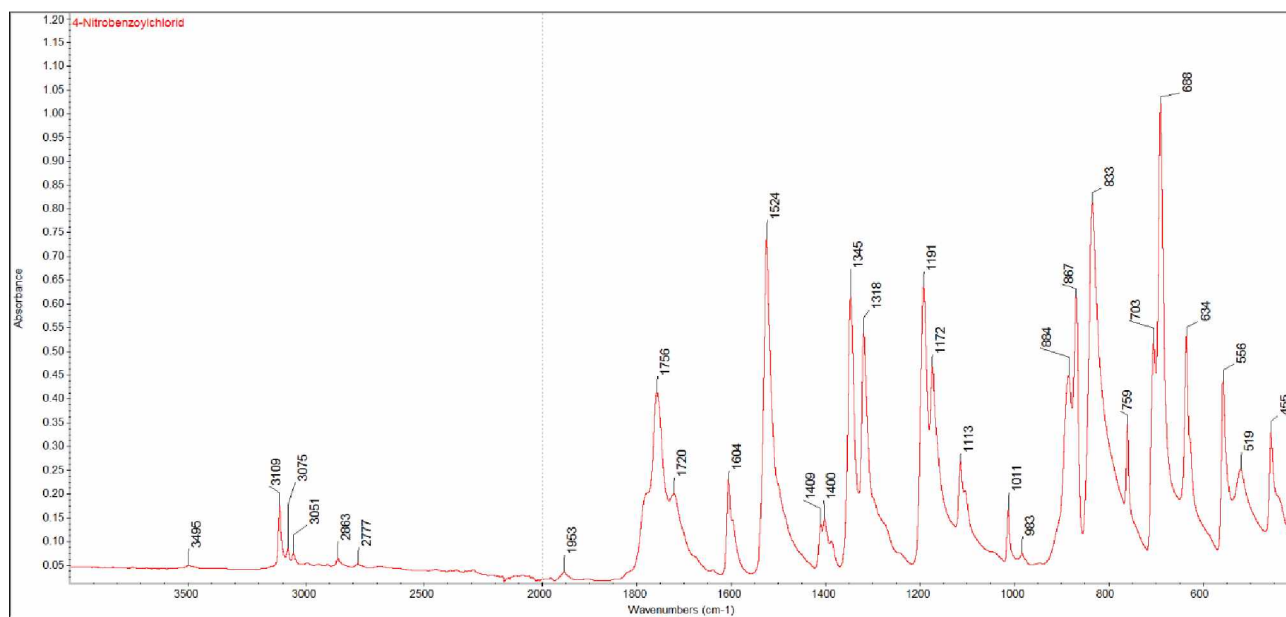
3-Nitrobenzoylchlorid



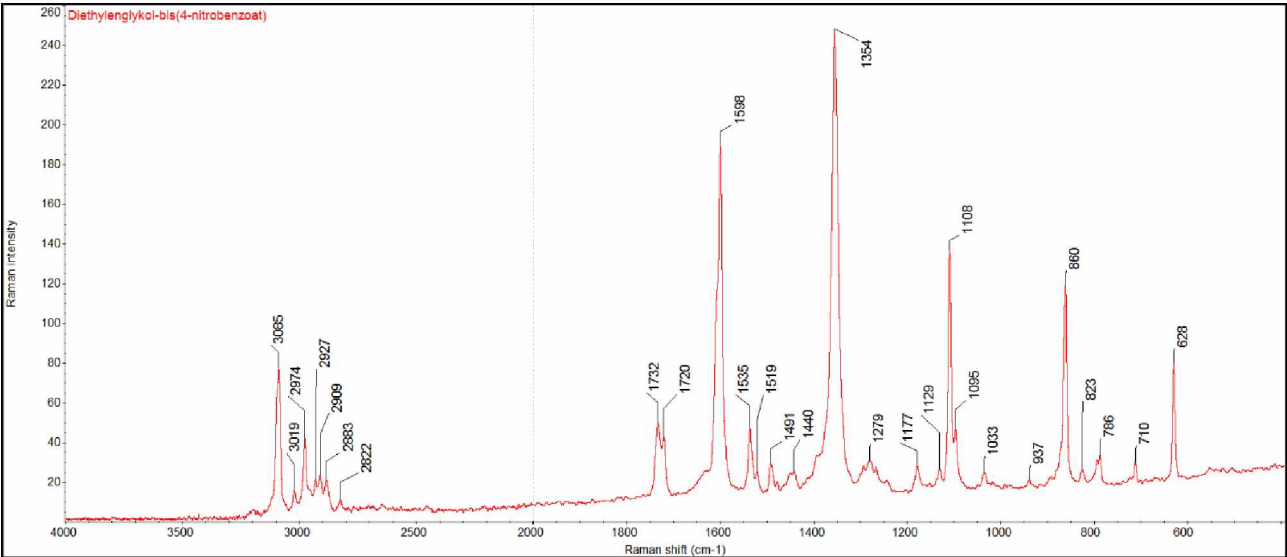
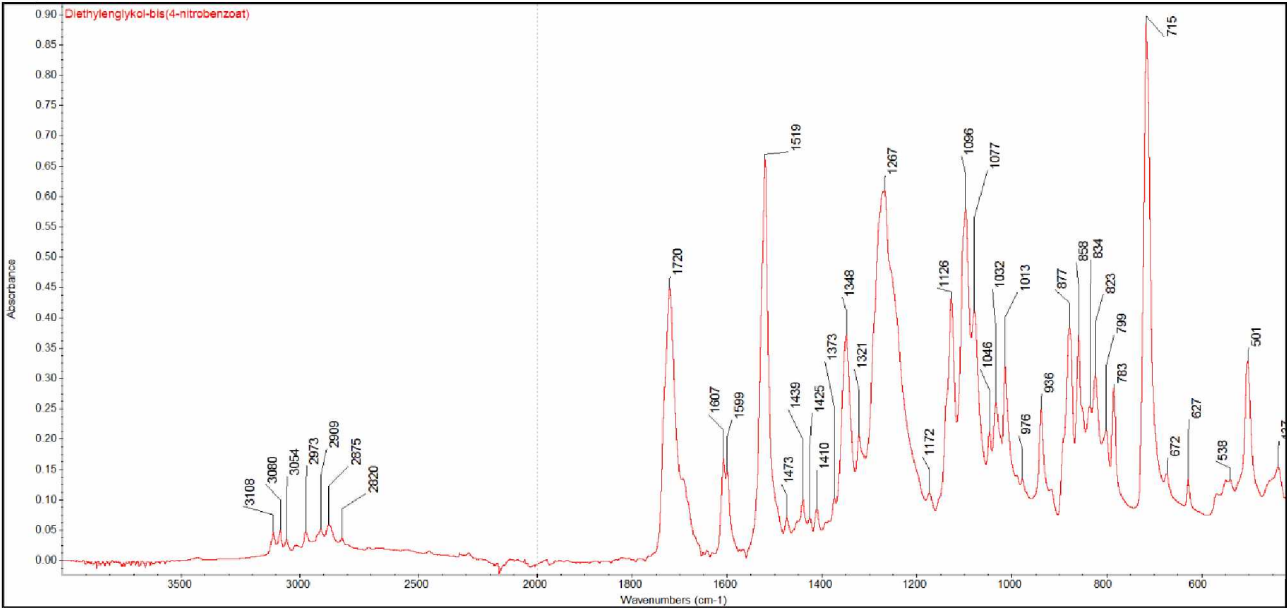
Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoät)



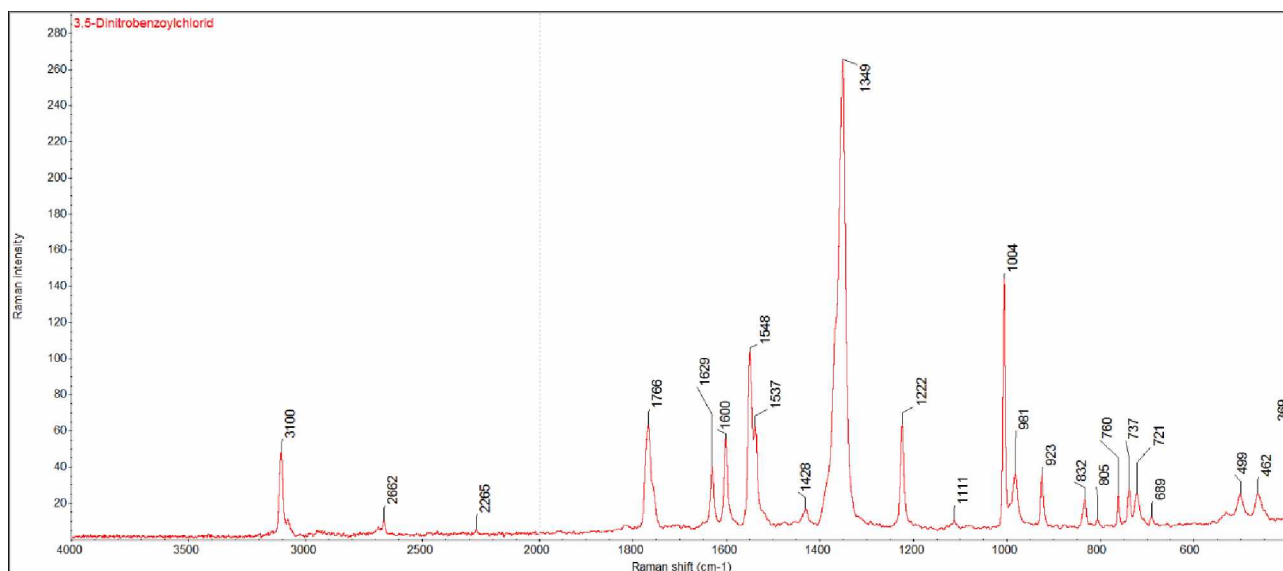
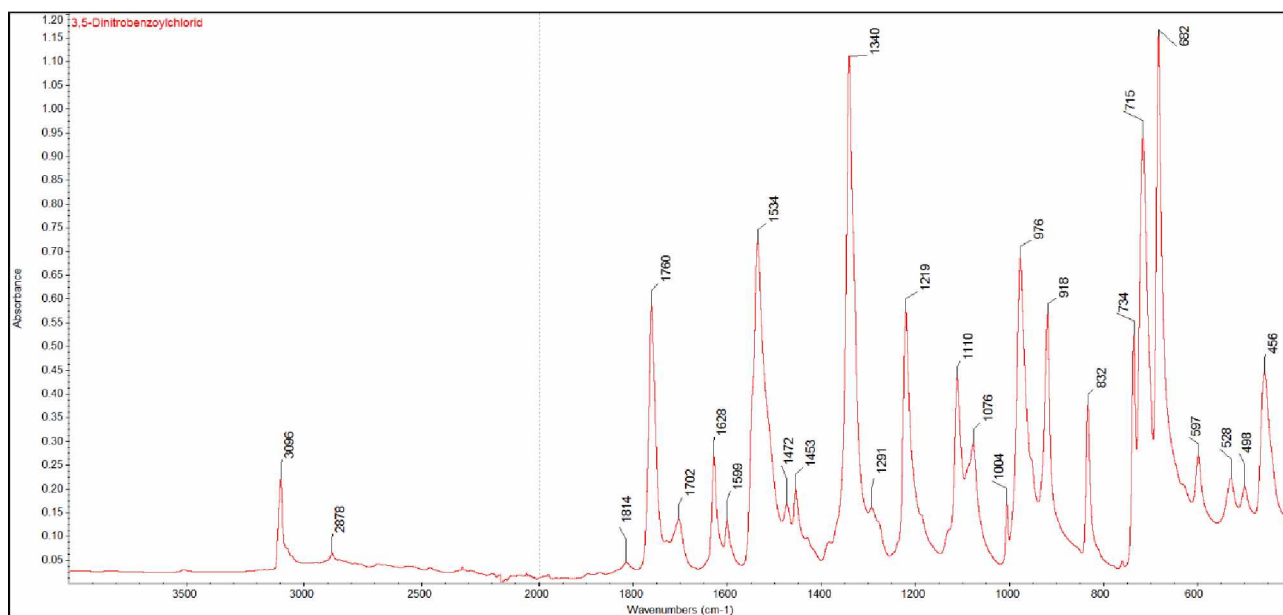
4-Nitrobenzoylchlorid

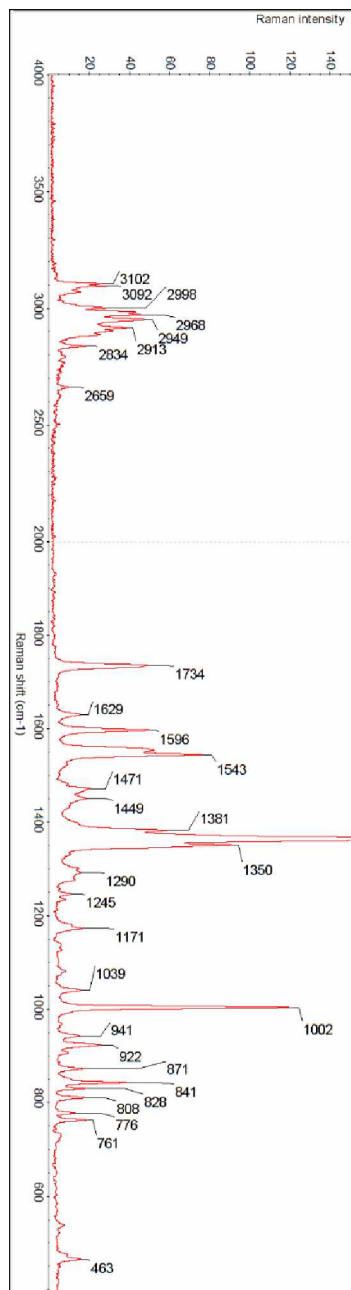


Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)

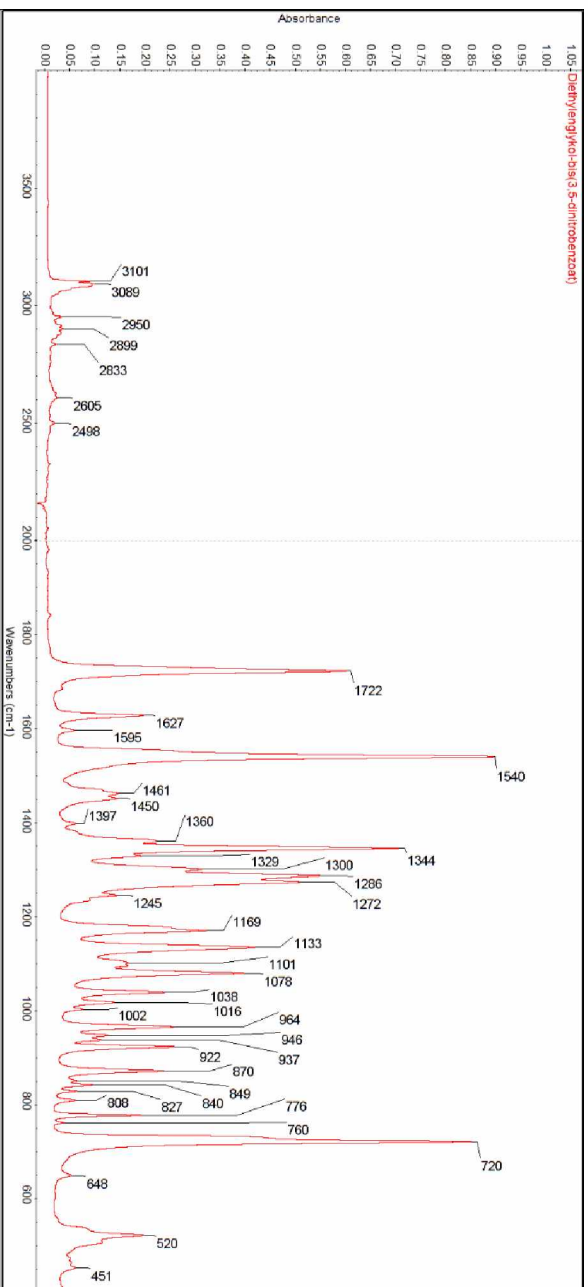


3,5-Dinitrobenzoylchlorid





Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoat)



240 Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoat)

220

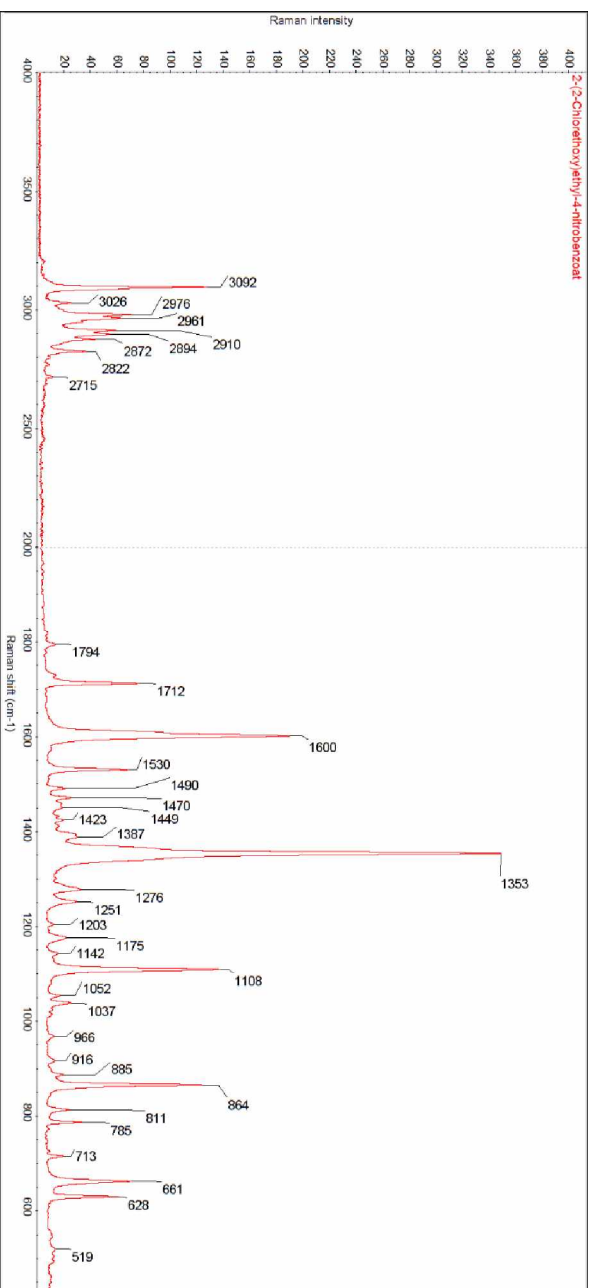
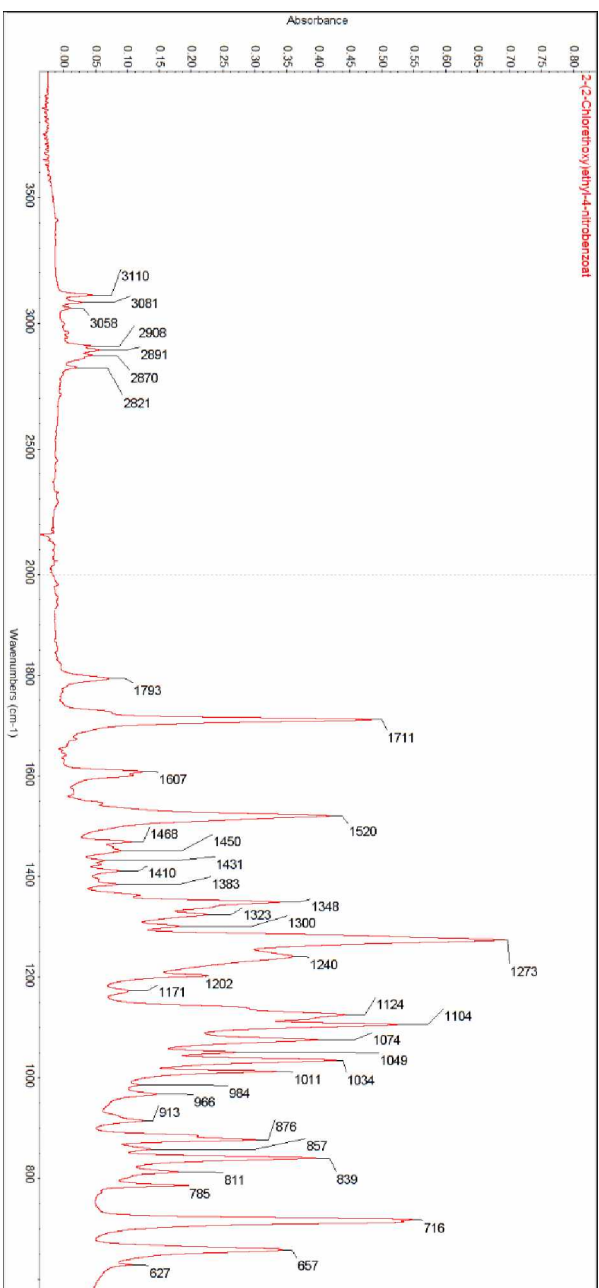
200

180

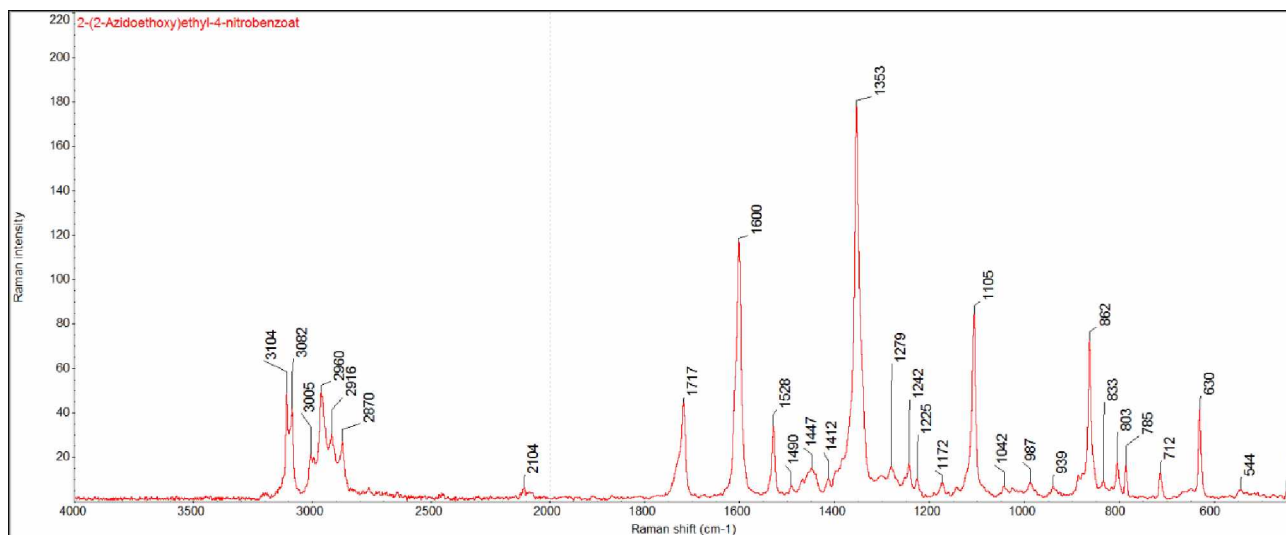
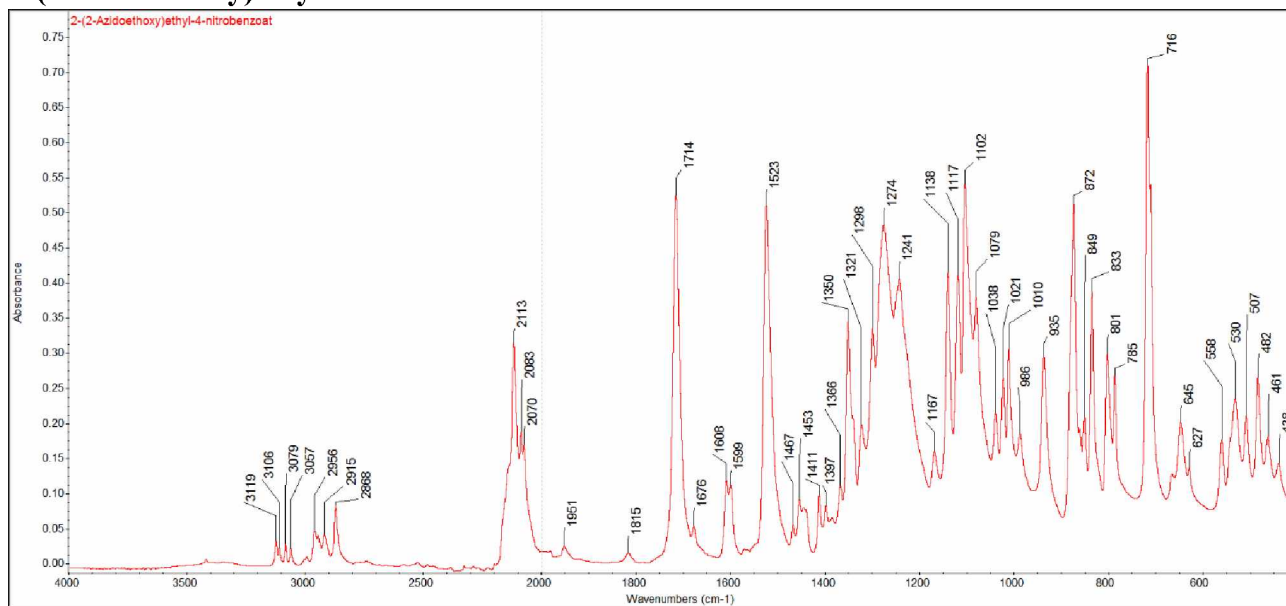
160

1363

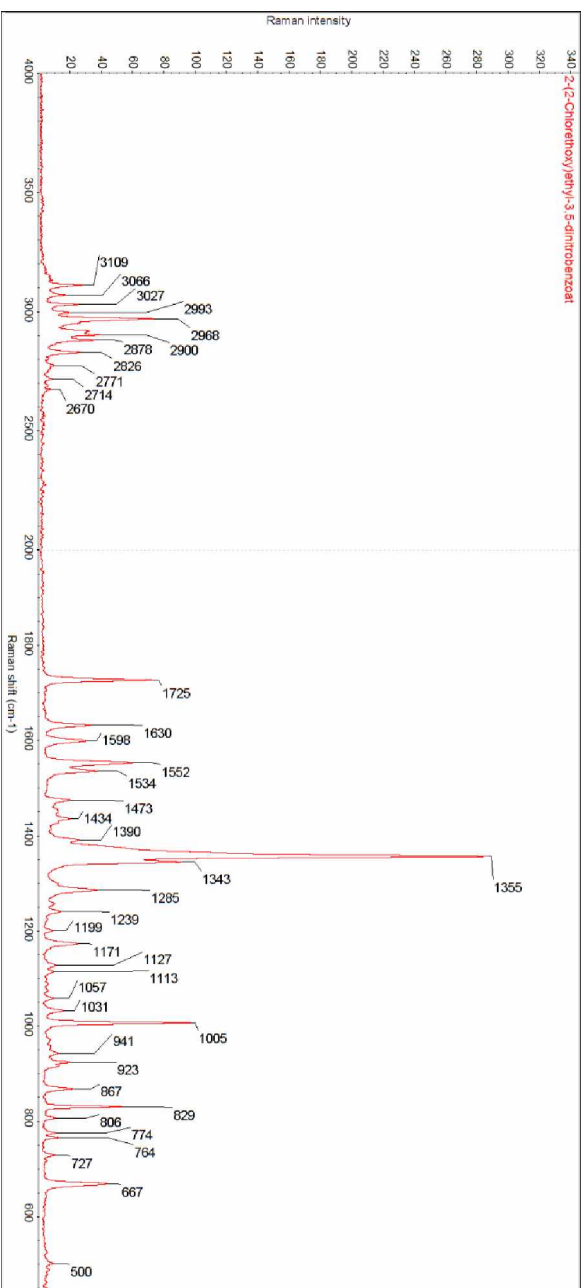
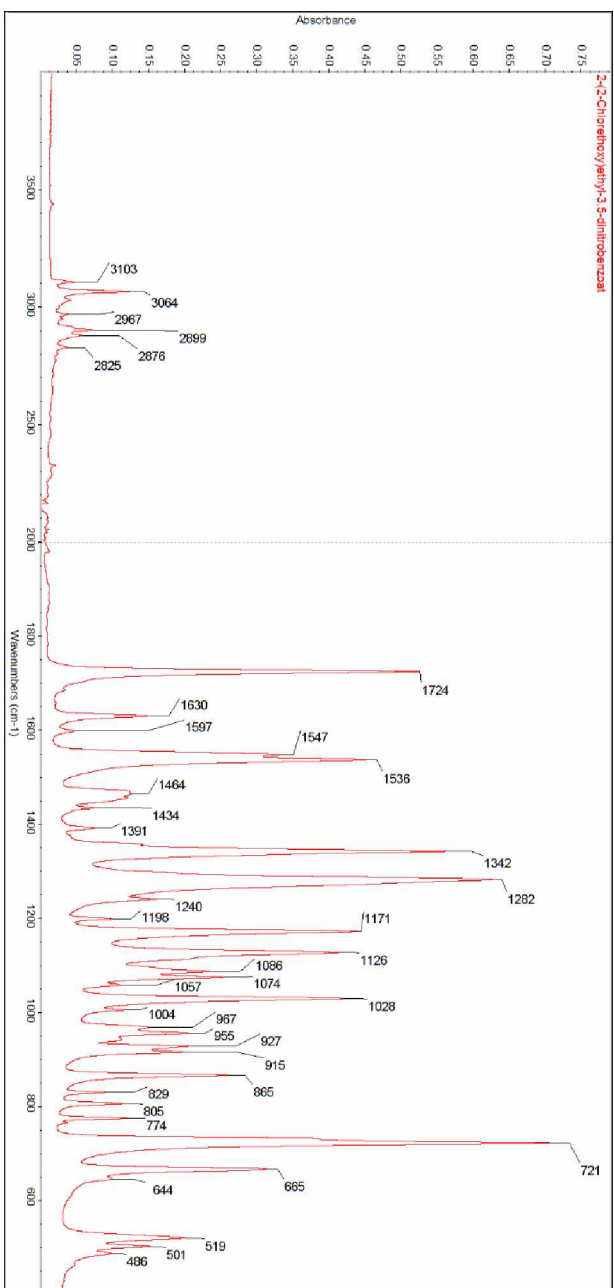
2-(2-Chloroethoxy)ethyl-4-nitrobenzoat



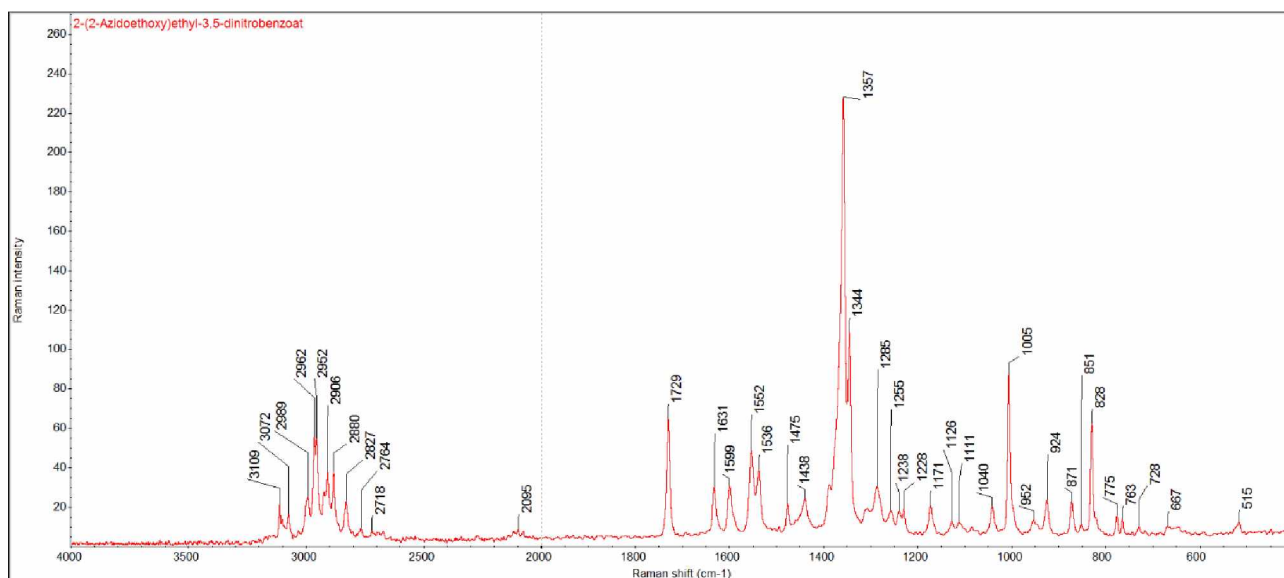
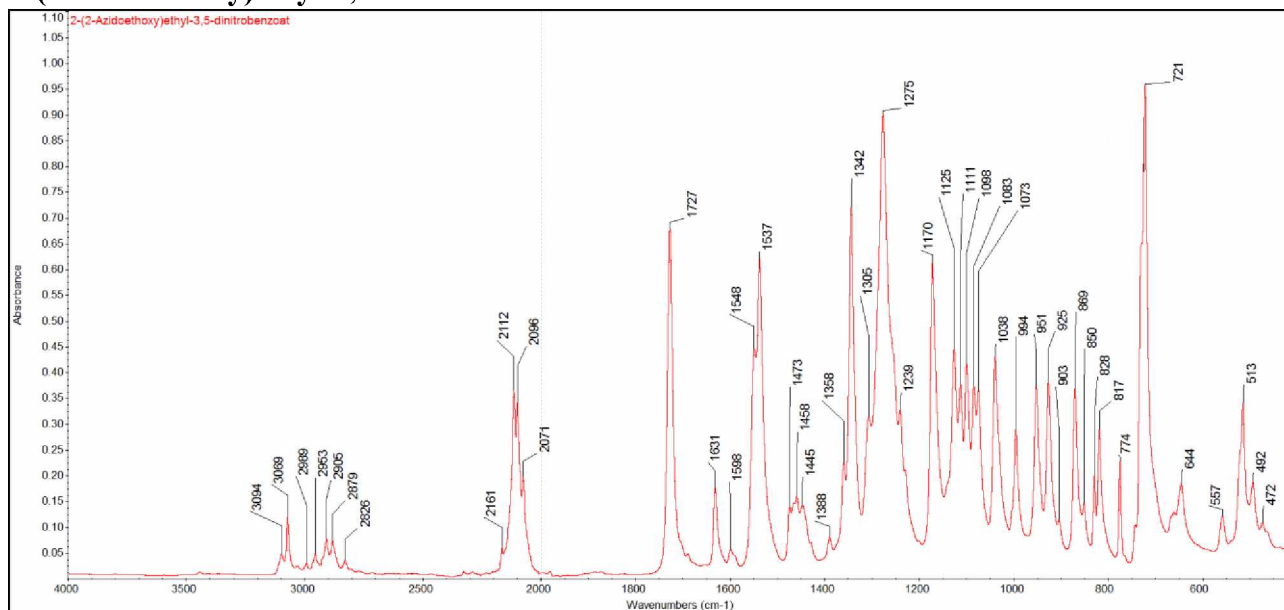
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát



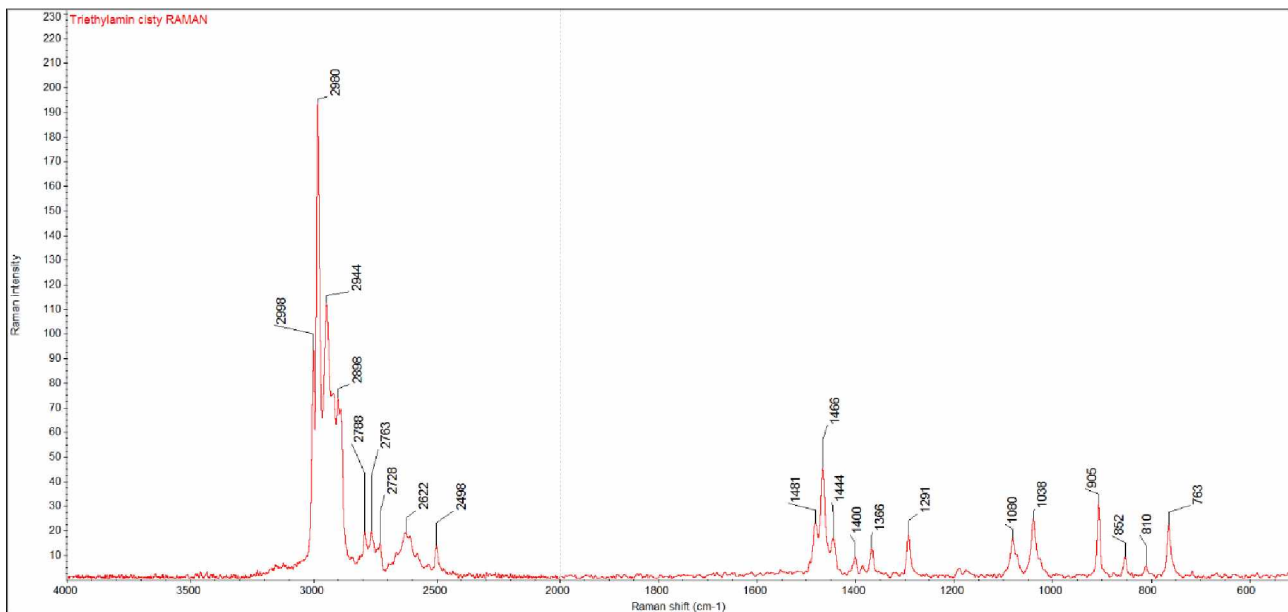
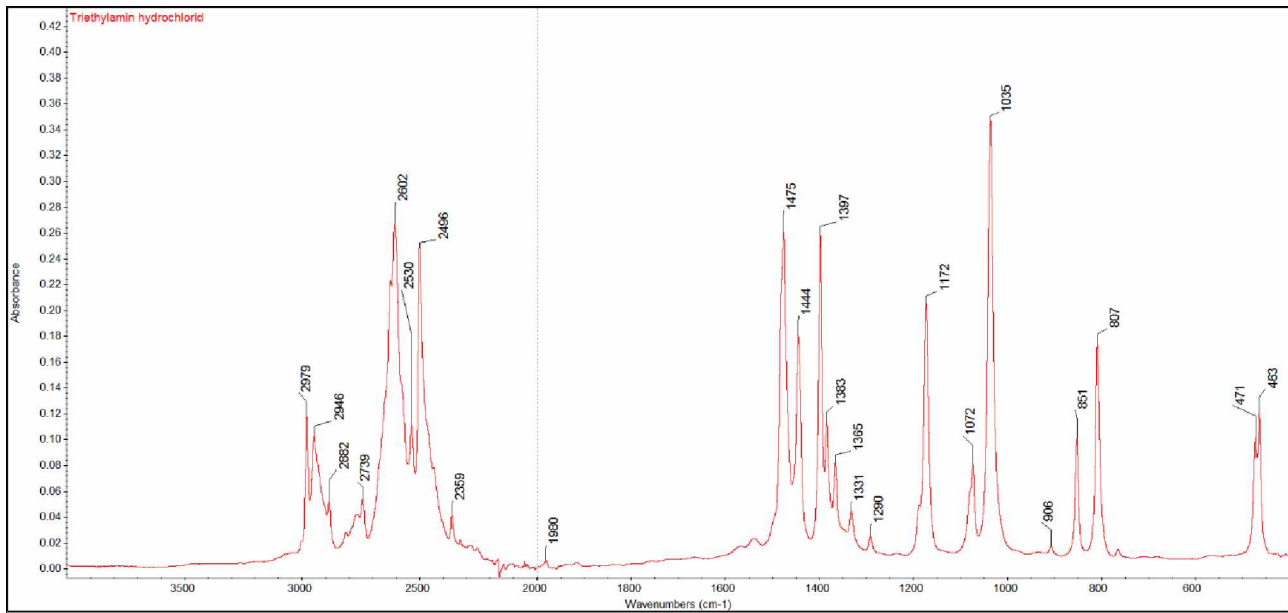
2-(2-Chloroethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát

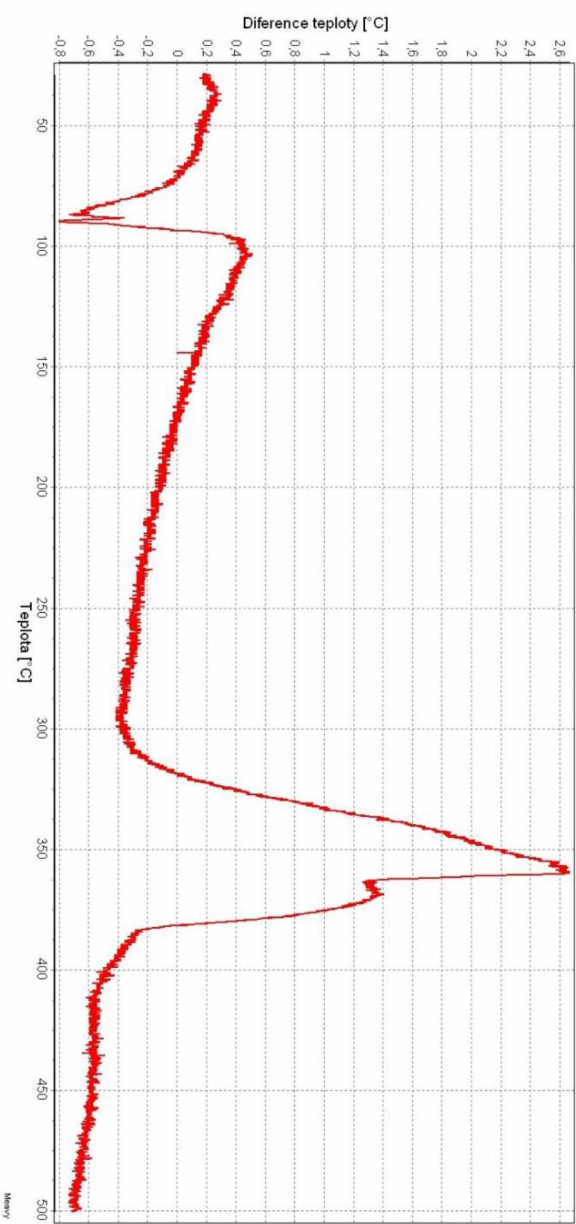


2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát



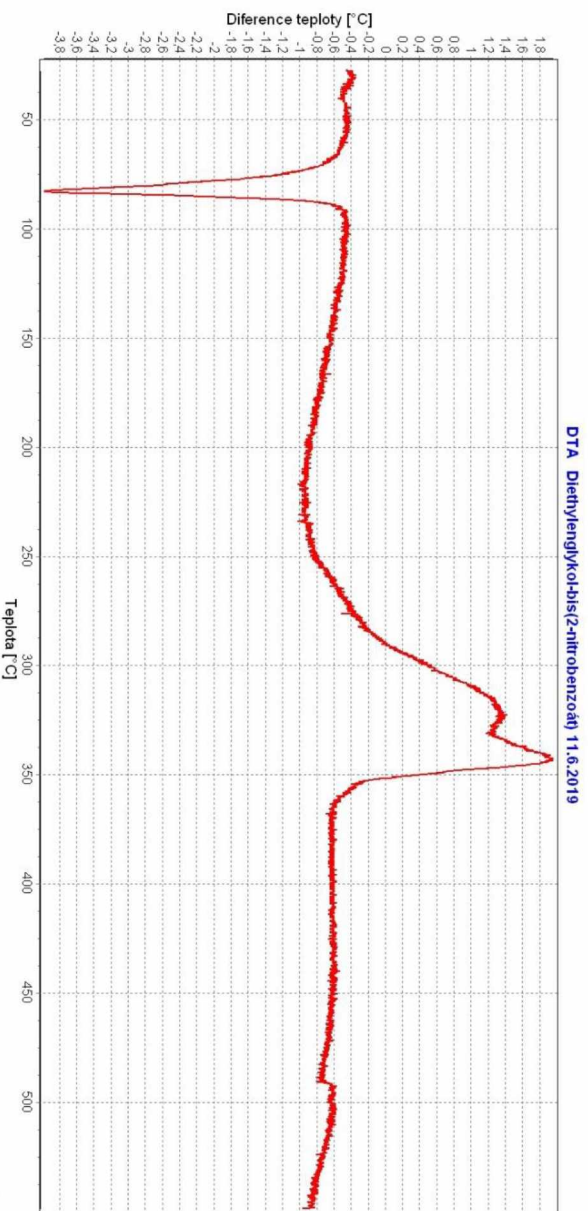
Triethylamin hydrochlorid





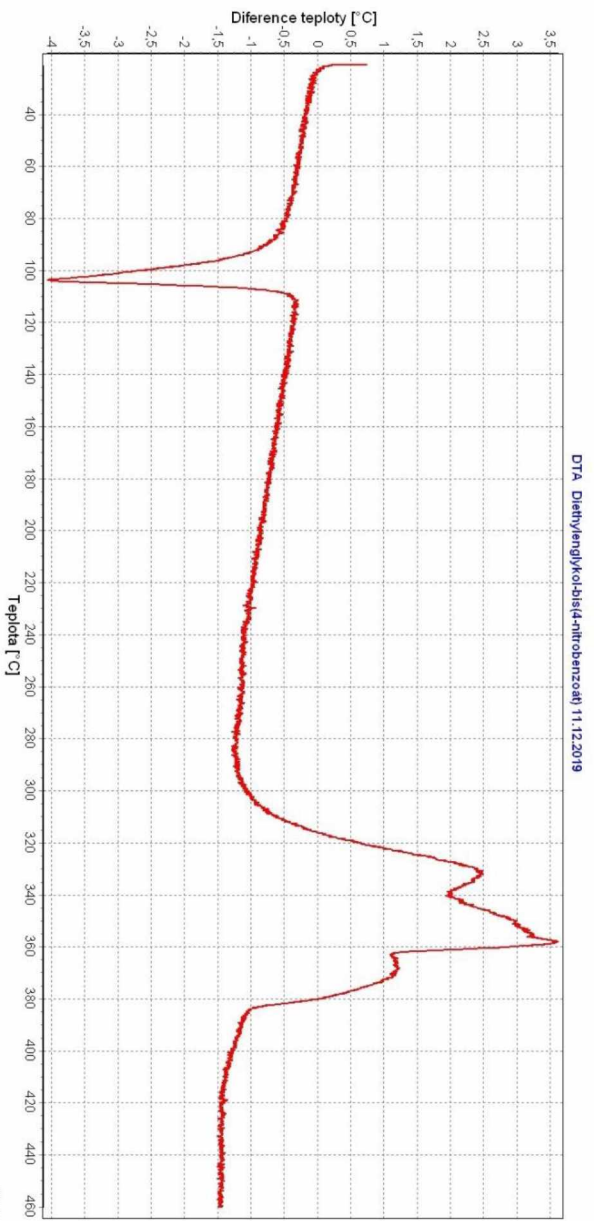
Příloha D. DTA

Diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát)

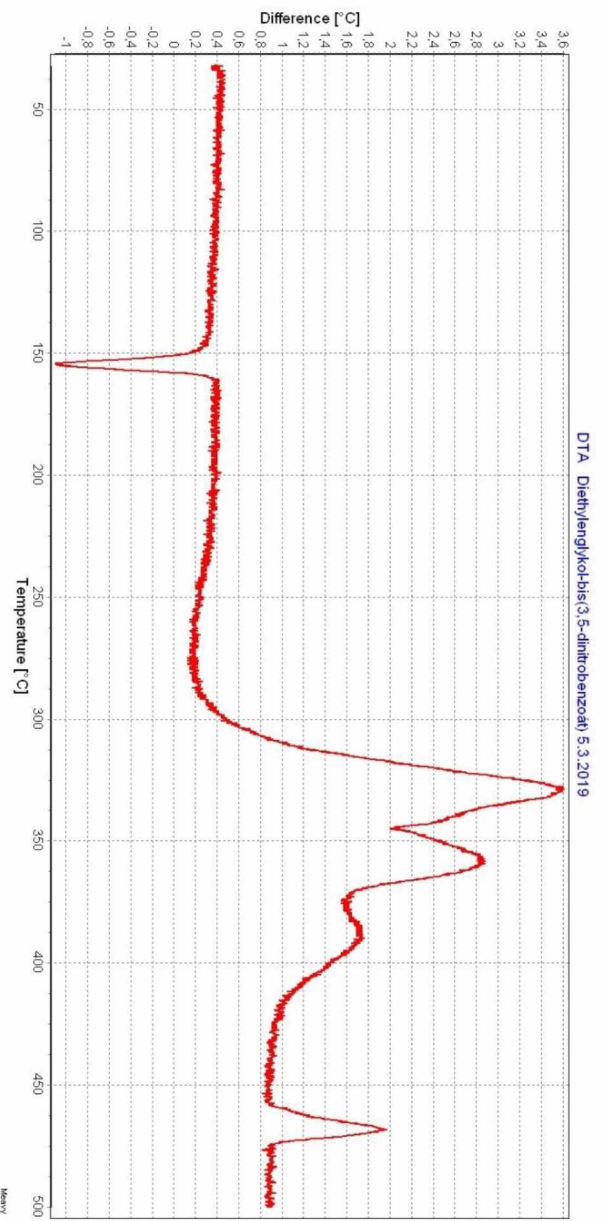


Diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoát)

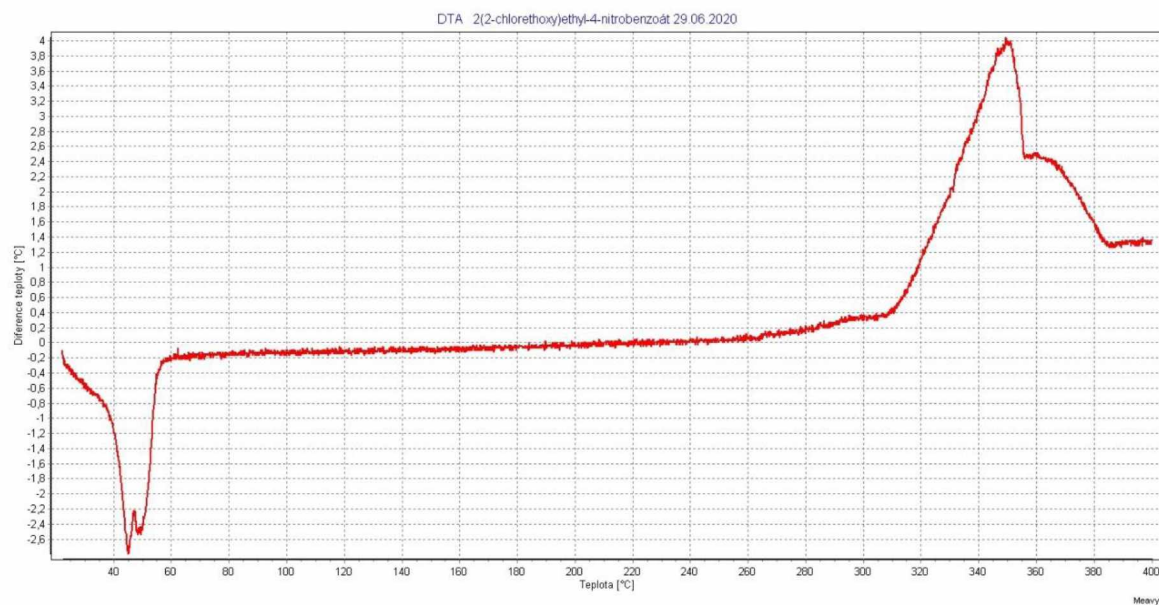
Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)



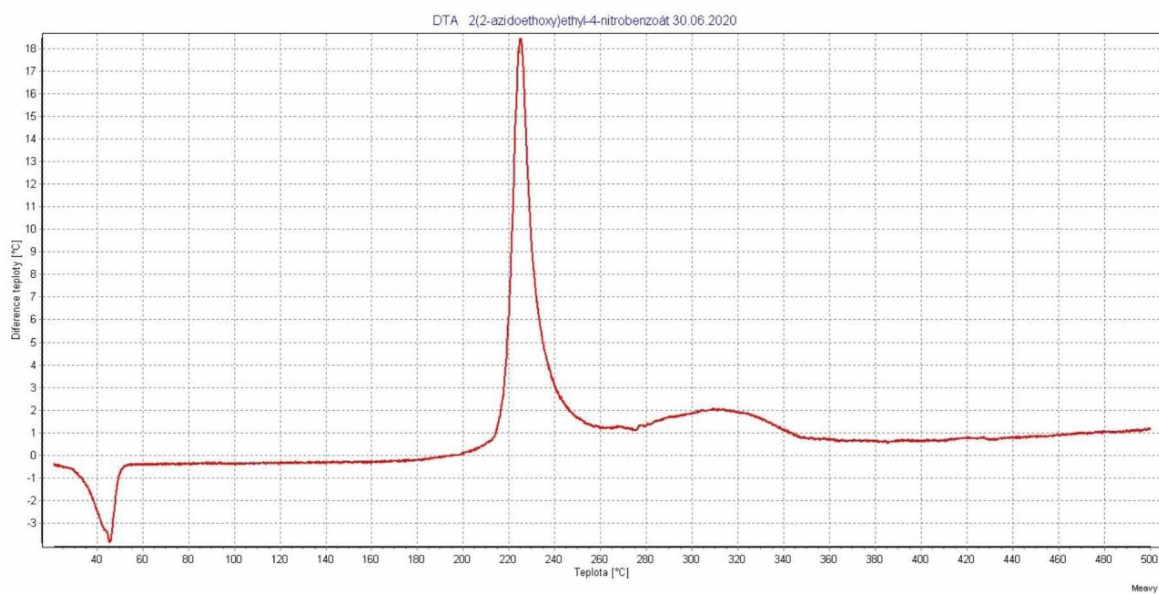
Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)



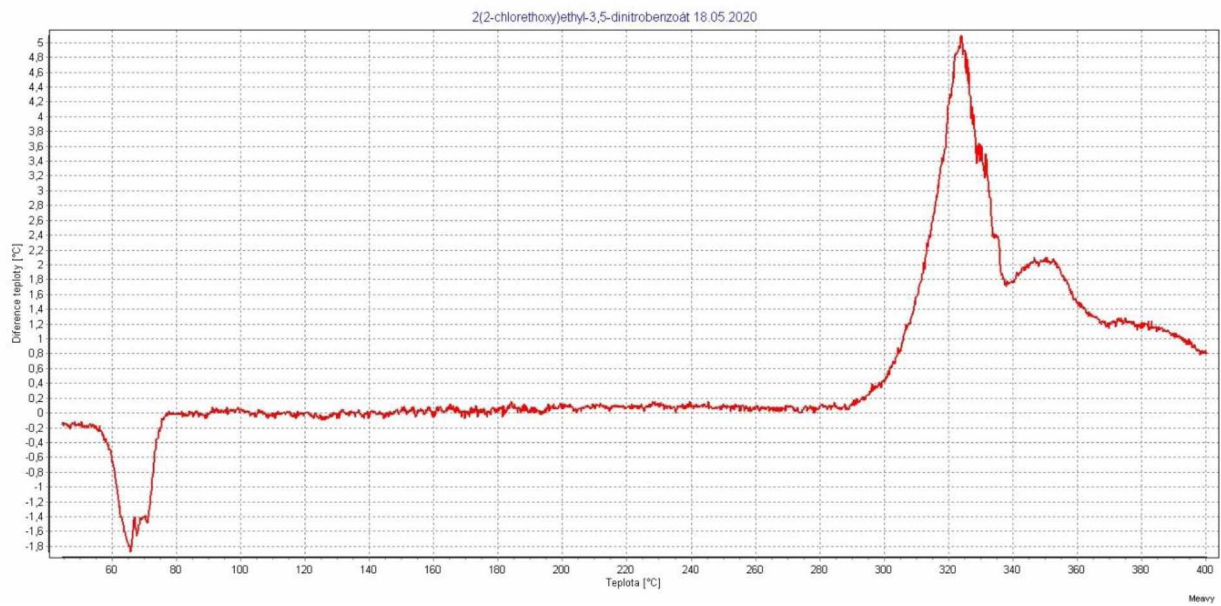
2-(2-Chlorethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát



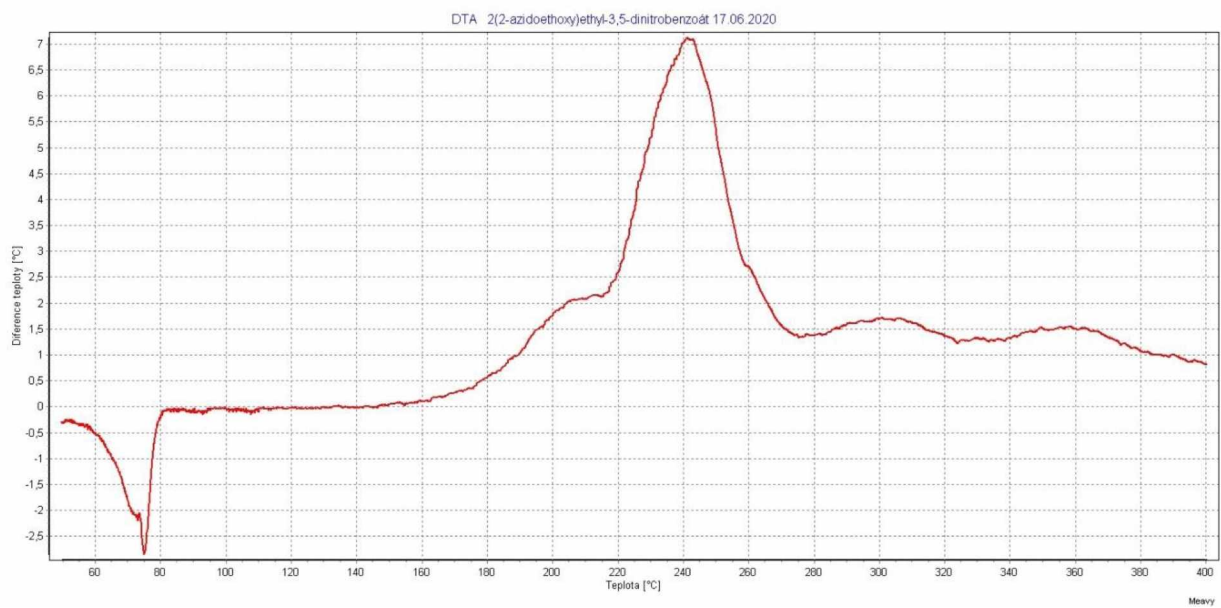
2-(2-Azidoethoxy)ethyl-4-nitrobenzoát



2-(2-Chlorethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát

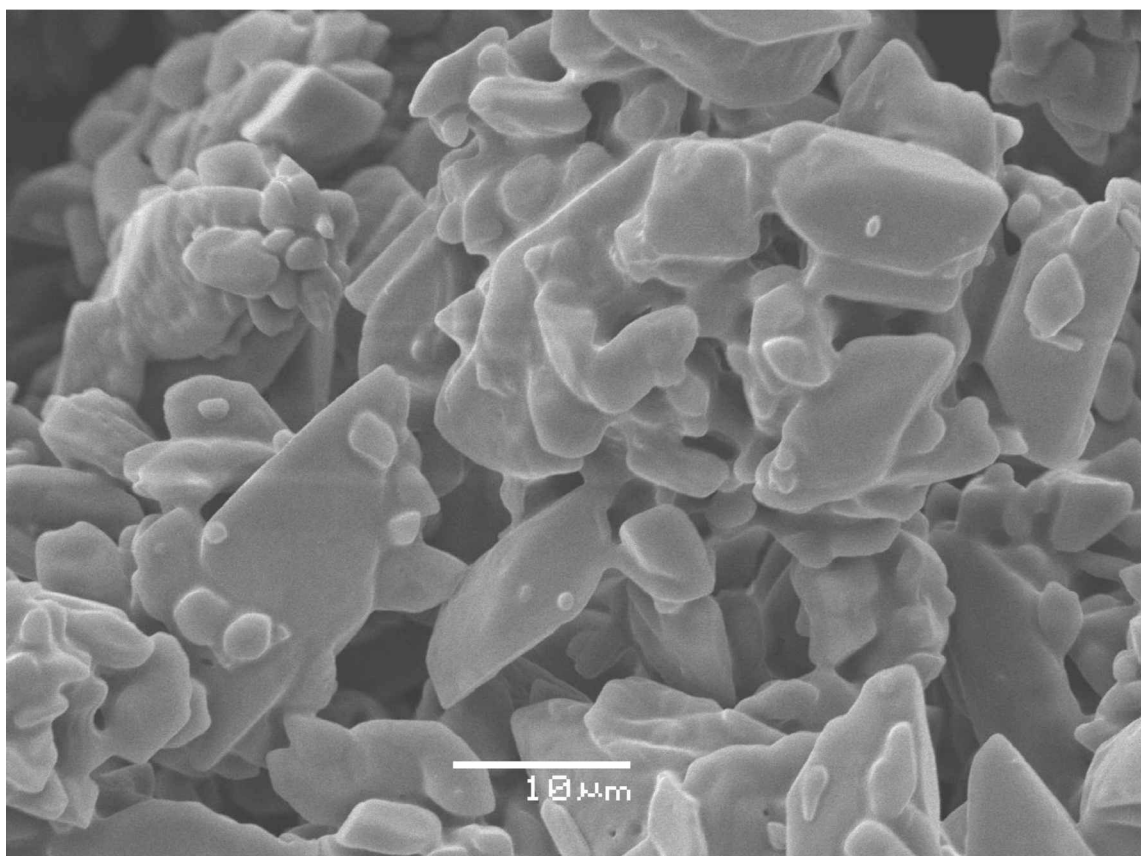
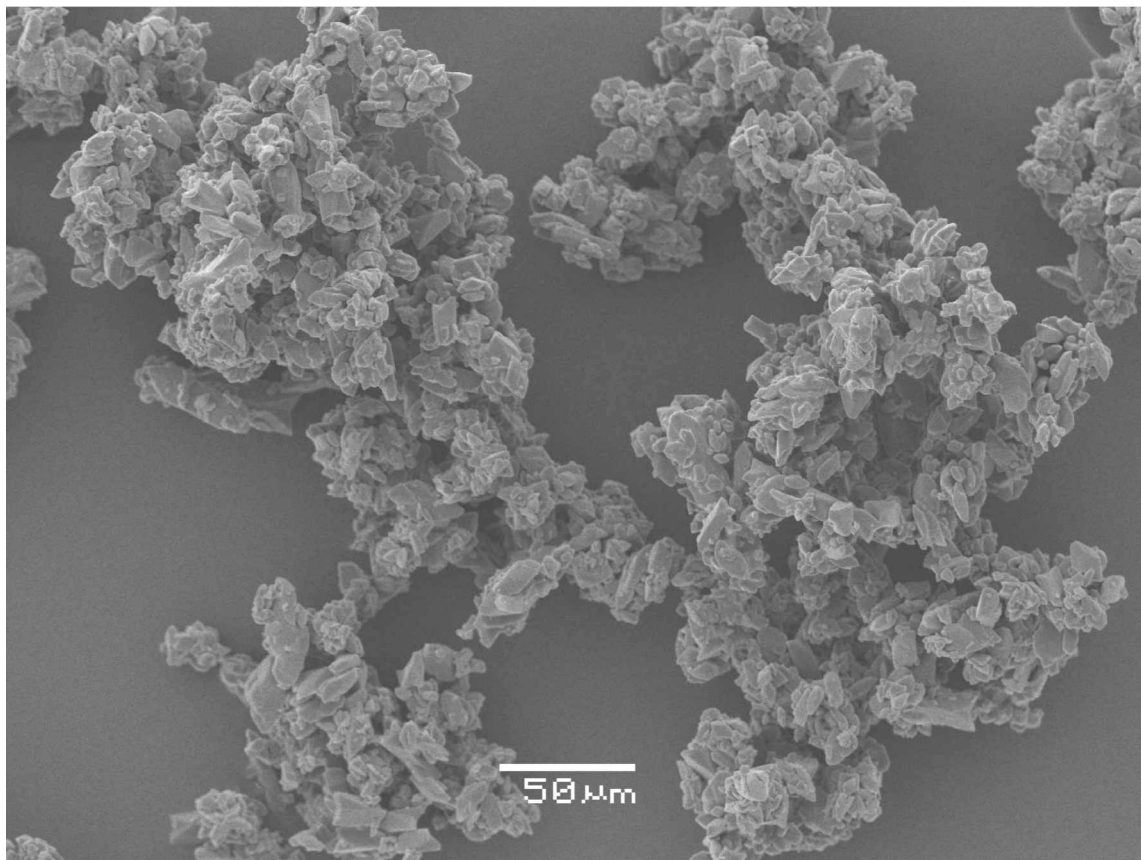


2-(2-Azidoethoxy)ethyl-3,5-dinitrobenzoát

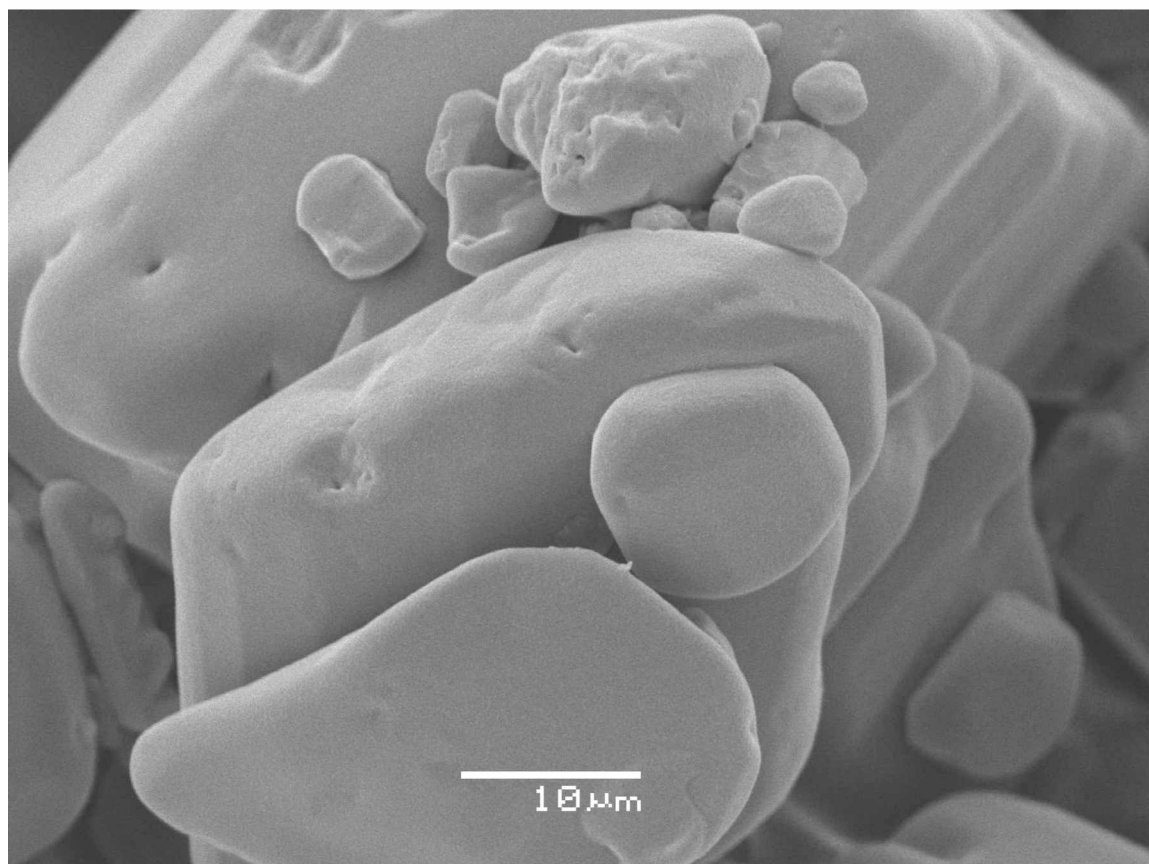
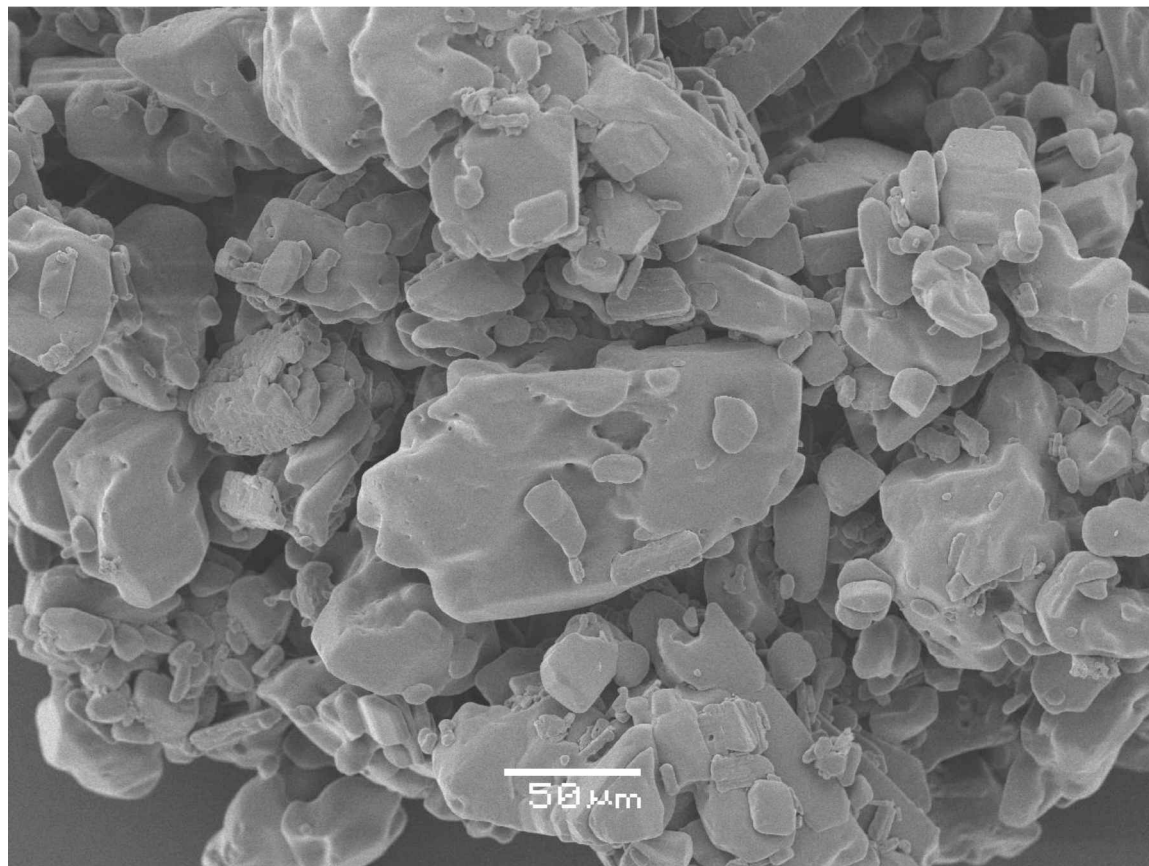


Příloha E. Fotografie krystalů, SEM

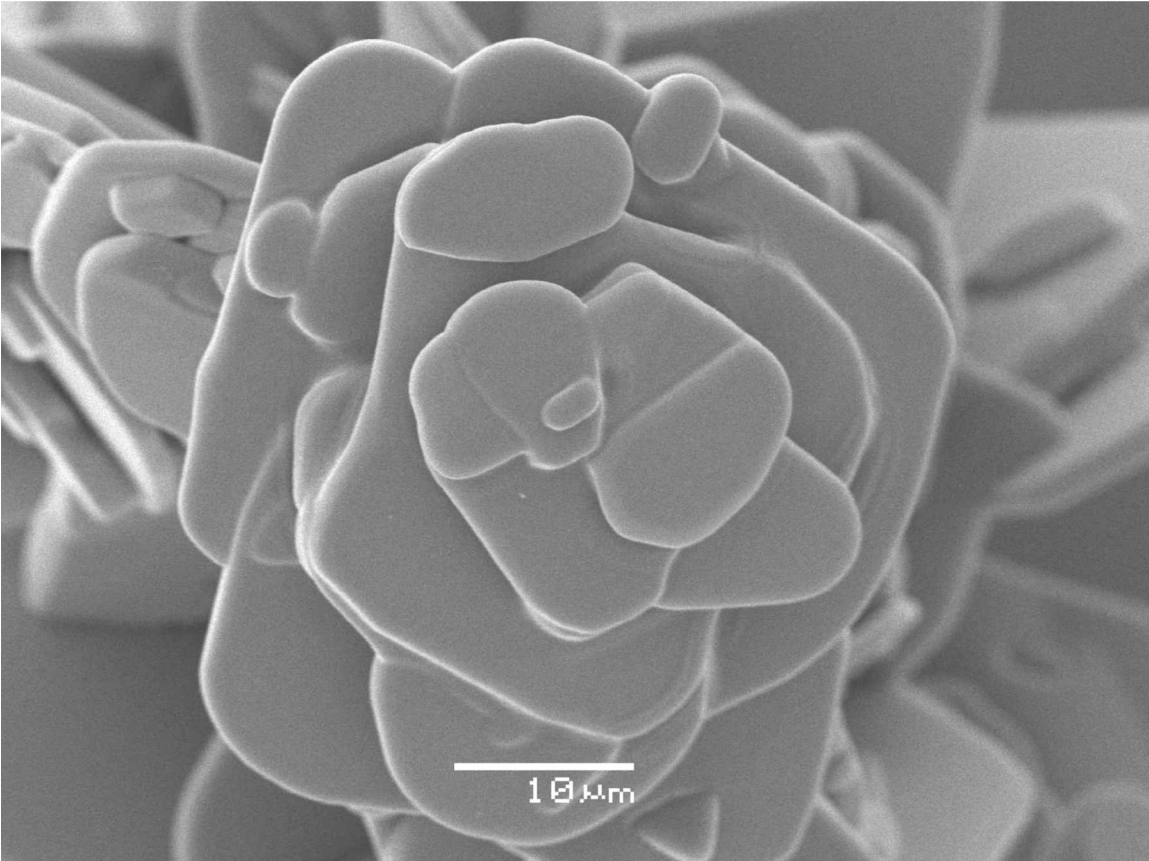
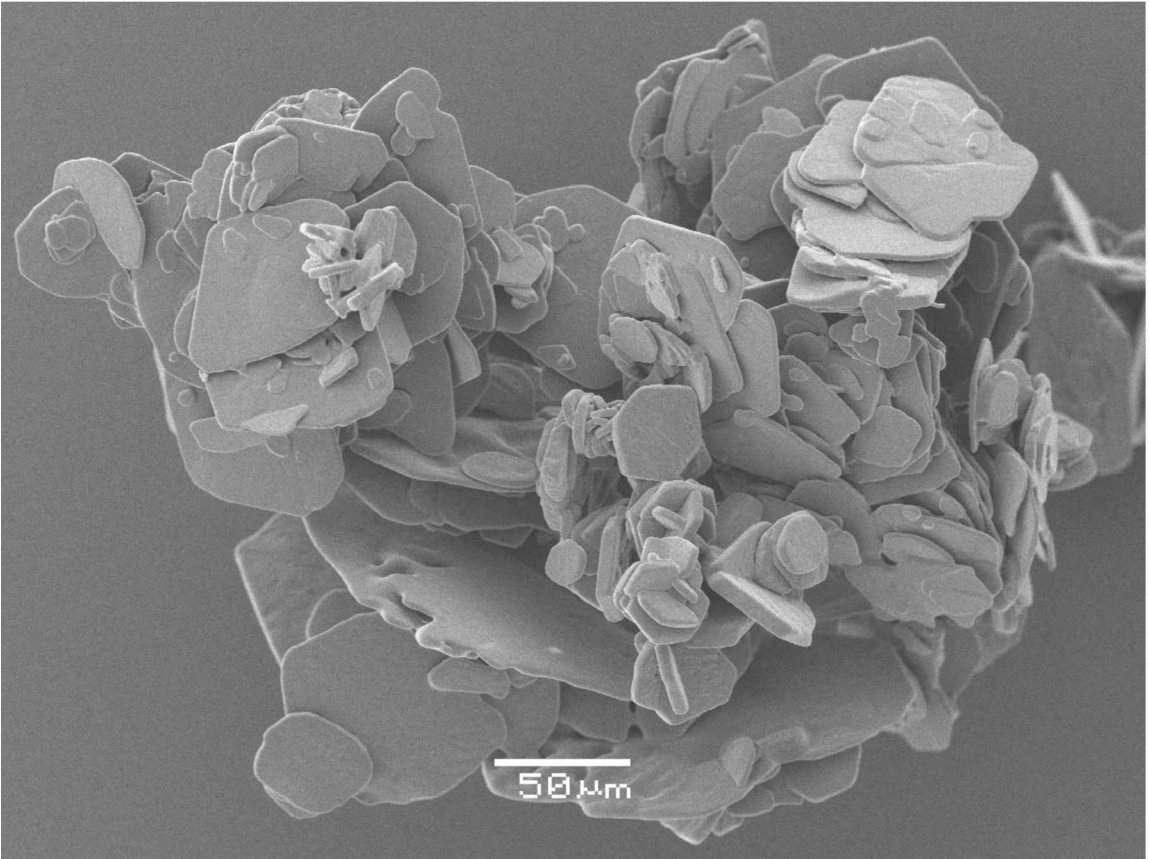
Diethylenglykol-bis(2-nitrobenzoát)



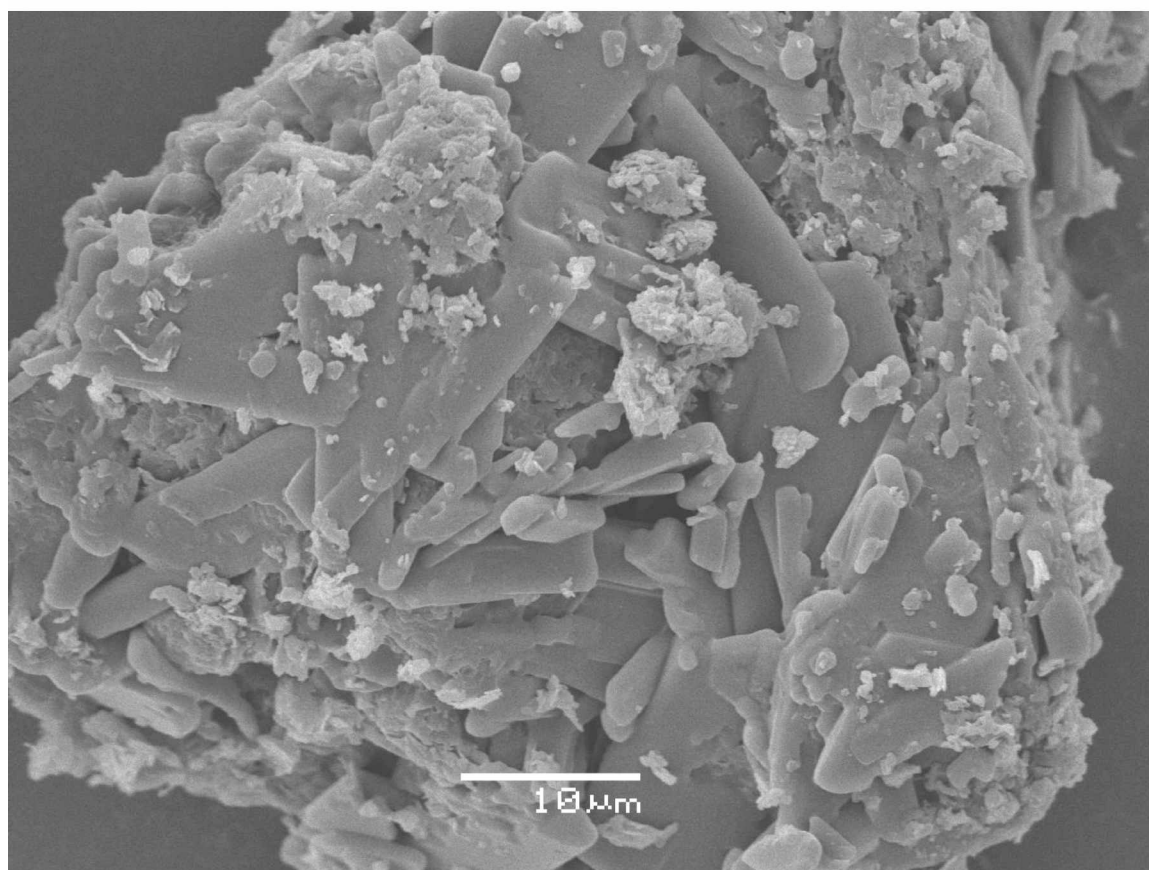
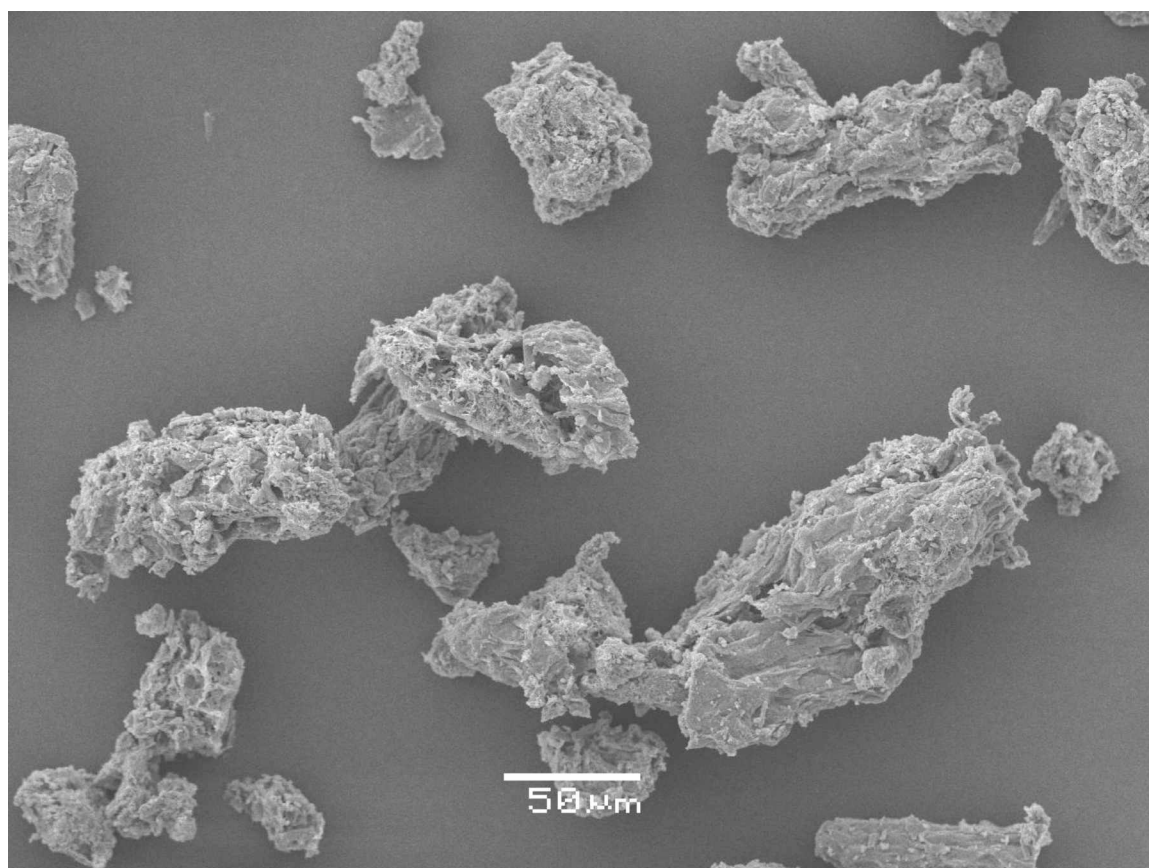
Diethylglykol-bis(3-nitrobenzoát)



Diethylenglykol-bis(4-nitrobenzoát)



Diethylenglykol-bis(3,5-dinitrobenzoát)



Příloha F. Fotografie aparatury: příprava diethylenglykol-bis(3-nitrobenzoátu)

