

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko - technologická
Ústav energetických materiálů

**Príprava meďnatých komplexov z dinitramidovým
aniontom**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Miroslav Labaj

Vedoucí práce: doc. Ing. Zdeněk Jalový, Ph.D.

Pardubice 2019

Univesity of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Institute of Energetic Material

**Preparation of copper complexes with dinitramide
anion**

MASTERS THESIS

Author: Bc. Miroslav Labaj

Supervisor: doc. Ing. Zdeněk Jalový, Ph.D.

Pardubice 2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Miroslav Labaj**
Osobní číslo: **C17544**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Teorie a technologie výbušin**
Název tématu: **Příprava a vlastnosti měďnatých dinitramidových komplexů**
Zadávající katedra: **Ústav energetických materiálů**

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

1. Proveďte literární rešerši na téma dinitramidových komplexních sloučenin, zejména s centrálním atomem mědi.
2. Vyberte vhodné látky pro praktickou přípravu, látky připravte a změřte termické a citlivostní parametry.
3. Výsledky zpracujte formou diplomové práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Zdeněk Jalový, Ph.D.**
Ústav energetických materiálů

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 6. 5. 2019

Miroslav Labaj

Pod'akovanie

Týmto by som rád poďakoval svojmu vedúcemu diplomovej práce doc. Ing. Zdeňku Jalovému, Ph.D., za trpezlivý a ústretový prístup pri vedení mojej práce. Taktiež by som rád poďakoval Ing. Jaroslavu Schustrovi za pomoc pri meraní citlivosti na trenie a náraz. Za množstvo užitočných rád a praktických pripomienok by som rád poďakoval Ing. Janu Ryšavému, Ing. Milanu Jančíkovi a Ing. Ondru Vodochodskému, Ph.D. Vďaka samozrejme patrí všetkým pracovníkom ÚEnM, rodine a kamarátom.

ANOTÁCIA

Práca sa zaoberá prípravou a charakterizáciou dinitramidových komplexov medi. Jedná sa hlavne o komplexy z ligandmi bohatými na dusík, ako je amoniak, etyléndiamín a kyanoguanidin. Na pripravených látkach boli zmerané citlivosti k nárazu a treniu, spalné teploty, hustoty a teploty rozkladu.

KLÚČOVE SLOVA

Meďnaté komplexy, dinitramid, príprava, fyzikálne a citlivostné charakteristiky

TITLE

Preparation of copper complexes with dinitramide anion

ANOTATION

The thesis deals with preparation and characterization copper complexes with dinitramide anion. These are complexes with nitrogen rich ligands, for example ammonia, ethylendiamine, cyanoguanidine. Impact and friction sensitivities, gross calorific values, densities and decomposition temperatures were measured on the prepared substances.

KEYWORDS

Copper complexes, dinitramide, preparation, physical and sensitivity characteristics

Obsah

Úvod.....	13
1 Teoretická časť.....	17
1.1 Známe komplexné zlúčeniny s dinitramidom ako aniontom.....	17
1.2 Prípravy dinitramidu amonného a draselného	20
1.2.1 Výroba ADN z amoniaku.....	22
1.2.2 Výroba ADN z močoviny	23
1.2.3 Výroba ADN (KDN) z amidosíranu draselného	23
2 Praktická časť.....	24
2.1 Použité prístroje a technika.....	24
2.2 Bezpečnosť	26
2.3 Prípravy dinitramidov	26
2.3.1 Syntéza dinitramidu draselného z močoviny	27
2.3.2 Syntéza dinitramidu draselného z amidosíranu draselného	28
2.3.3 Syntéza dinitramidu amónneho z dinitramidu draselného	30
2.4 Prípravy komplexov	31
2.4.1 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny)med'natého z KDN	31
2.4.2 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny)med'natého z ADN	32
2.4.3 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-izopropyl-izomočoviny)med'natého	32
2.4.4 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-etyl-izomočoviny)med'natého z KDN ..	33
2.4.5 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-etyl-izomočoviny)med'natého z ADN ..	33
2.4.6 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-n-propyl-izomočoviny)med'natého	34
2.4.7 Syntéza dinitramidu tetraamminmed'natého	34
2.4.8 Syntéza dinitramidu bis(etyléndiamín)med'natého	35
2.5 Porovnávacie zlúčeniny	36
2.5.1 Syntéza dusičnanu bis(etyléndiamín)med'natého.....	36
2.5.2 Syntéza chloristanu bis(etyléndiamín)med'natého	36
2.5.3 Syntéza dinitramidu med'natého	37
2.5.4 Príprava dinitramidu bis(kyanoguanidín)med'natého	41
2.5.5 Príprava dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny) med'natého.....	43
2.5.6 Príprava dinitramidu bis(1-amidino-2-etyl-izomočoviny) med'natého	44
2.5.7 Príprava dinitramidu bis(1-amidino-2-n-butyl-izomočoviny) med'natého	45
3 Výsledky a diskusia	46

3.1	Východzie dinitramidy ADN, KDN a dinitramid meďnatý	46
3.2	Hustota a zlučovacie teplá meďnatých komplexov	51
3.3	Citlivosť na trenie	53
3.4	Citlivosť na náraz	55
3.5	Diferenčná termická analýza komplexov	57
4	Záver a smery ďalšieho postupu	59
5	Literatura.....	60

Zoznam obrázkov

Obrázok 1 Kyselina dinitramidová	13
Obrázok 2 Štruktúrne vzorce KDN, ADN a FOX-12	14
Obrázok 3 Rovnica rozkladu alifatického dinitramidu	14
Obrázok 4 Molekuly imidazolu, 5-aminoguanidínu, kyanoguanidínu	15
Obrázok 5 Štruktúrne vzorce dinitramidov bis(1-amidino-2-alkylisomočovina)meďnatých (I, R ¹ =alkyl), dinitramidov bis(1-alkylbiguanid)meďnatých (IIa, R ¹ =alkyl, R ² =H) a dinitramidov bis(1,1-dialkylbiguanid)meďnatých (IIb, R ¹ R ² =alkyl).....	15
Obrázok 6 Dinitramid hexaaminonikelnatý a dinitramid tetraaminomeďnatý	18
Obrázok 7 Hydrazinolýza nitroguanidínu na cieľový ANQ	18
Obrázok 8 Zámena chloristanového aniontu za dinitramidový	19
Obrázok 9 Príprava dinitramidu 5-(1-metylhydrazinyl)-1 <i>H</i> -tetrazol meďnatého.....	19
Obrázok 10 Koordinačný komplex dinitramidu strieborného z polyazol polynitrobenzénovým ligandom.....	20
Obrázok 11 Reakčná schéma prípravy dinitramidu cézneho	21
Obrázok 12 Nitrácia nitramidu.....	21
Obrázok 13 Nitrácia kabamátu amonného	22
Obrázok 14 Nitrácia amoniaku	22
Obrázok 15 Nitrácia močoviny	23
Obrázok 16 Hydrolýza <i>N,N'</i> -dinitromočoviny.....	23
Obrázok 17 Nitrácia nitramidu a neutralizácia kyseliny dinitramidovej z amoniakom.....	23
Obrázok 18 Nitrácia amidosíranu draselného a neutralizácia kyseliny dinitramidovej hydroxidom draselným.....	24
Obrázok 19 Nitrácia amidosíranu draselného	46
Obrázok 20 Podvojná zámena dinitramidu draselného na dinitramid amonny	46
Obrázok 21 Schéma prípravy dinitramidov bis(1-amidino-2-metylizomočovina)meďnatých	48
Obrázok 22 Štruktúra kokryštálu dinitramidu (bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny)meďnateho s dimetylacetamidom zistená pomocou rentgenovej štruktúrnej analýzy monokryštálu (Jalový, 2017)	49
Obrázok 23 Príprava medziproduktu dinitramidu bis(kyanoguanidin)meďnatého	50
Obrázok 24 Štruktúrne vzorce dinitramidu tetraamminmeďnatého a dinitramidu bis(etyléndiamin) meďnatého.....	50
Obrázok 25 Štruktúra kryštálu dinitramidu bis(etyléndiamin)meďnateho zistená pomocou rentgenovej štruktúrnej analýzy monokryštálu (Růžička, 2019)	51
Obrázok 26 Citlivosť tetraamminmeďnatých komplexov a PETN na trenie.....	54
Obrázok 27 Citlivosť bis(etyléndiamin)meďnatých komplexov a PETN na trenie.....	54
Obrázok 28 Citlivosť tetraamminmeďnatých komplexov a PETN na náraz	56
Obrázok 29 Citlivosť bis(etyléndiamin)meďnatých komplexov a PETN na náraz	56
Obrázok 30 DTA multigraf tetraamminmeďnatých komplexov.....	57
Obrázok 31 DTA multigraf bis(etyléndiamin)meďnatých komplexov.....	58

Obrázok 32 DTA multigraf bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatých komplexov a RDX	58
--	----

Zoznam tabuliek

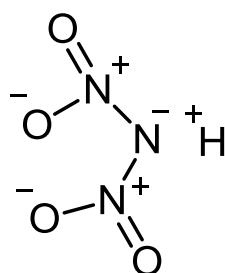
Tabuľka 1 Hustoty charakterizovaných látok	52
Tabuľka 2 Spalné teploty charakterizovaných látok	52
Tabuľka 3 Zlučovacie teploty charakterizovaných látok	53
Tabuľka 4 Citlivosť na trenie pre charakterizované látky.....	53
Tabuľka 5 Citlivosť na náraz pre charakterizované látky	55

Prehľad použitých skratiek a symbolov

AQN	3-amino-1-nitroguanidín
KDN	Dinitramid draselný
ADN	Dinitramid amónny
FOX-12	Dinitramid amidinomočoviny
DTA	Diferenční termická analýza
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformáci
ÚEnM	Ústav energetických materiálov
Upa	Univerzita Pardubice
TTDB	2,3,4,6-tetra-1H-triazol-1-yl-1,3-dinitrobenzén
E ₅₀	Dopadová energia pádového kladiva ktorá z 50 % pravdepodobnosťou iniciuje vzorku.
TACuDN2	Dinitramid tetraaminomeďnatý
CuMeAmiU2DN2	Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatý
CuEn2D2	Dusičnan bis(etylendiamin)meďnatý
CuEn2DN2	Dinitramid bis(etyléndiamín)meďnatý
CuEn2ClO4	Chloristan bis(etyléndiamín)meďnatý
TACN	Dusičnan tetraaminomeďnatý
TACP	Chloristan tetraaminomeďnatý
RDX	Hexogén
PETN	Pentrit

Úvod

Zo solí kyseliny dinitramidovej (Obrázok, 1) je známou zlúčeninou najmä dinitramid amónny (amonium-dinitramid, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, ADN). Technológie výroby a použitia ADN boli známe už od osemdesiatych rokov 20. storočia v bývalom Sovietskom zväze, ale boli utajované. Avšak od deväťdesiatych rokov sú informácie o tejto látke resp. skupine látok dostupné v literatúre (Borman, 1994), Bottaro, 1996). Dinitramidový anión hrá v súčasnom vývoji nových ekologických energetických materiálov dôležitú roľu pretože jeho soli majú vysokú hustotu a bohatý obsah kyslíka. Okrem toho má dinitramidový anión zaujímavú štruktúru ktorá priťahuje záujem štruktúrného výskumu (Zhang, 2016). Dôvodom výskumu ADN bola snaha o zvýšenie výkonu heterogénnych TPH rakiet a eliminácia chloristanu amónneho v TPH a zároveň chlorovodíka ktorý je obsiahnutý v spalinách raketových motorov. Chloristan amónny ktorý unikne do životného prostredia sa dostáva do spodných vôd a pri požití takto kontaminovanej vody vznikajú ochorenia štítnej žľazy (Vijaya, 2017). Chlorovodík vznikajúci spaľovaním TPH na bázy chloristanu amónneho jednak škodí životnému prostrediu ale jeho ďaleko väčšou nevýhodou je ľahká vizuálna detekcia, čo je z vojenského a taktického hľadiska nežiadúci jav. Pre TPH ktoré pri horení za sebou nezanechávajú zreteľnú vizuálnu stopu sa používa termín „low signature propellants“, a práve ADN môže byť ich súčasťou. Synteticky dostupnou látkou pre iónové dinitramidy všeobecne je dinitramid draselný (kalium-dinitramid, KDN) ktorý sa pomerne jednoduchou metódou dá previesť na ADN alebo inú žiadanú dinitramidovú soľ (Gołofit, 2013; Gołofit, 2015).

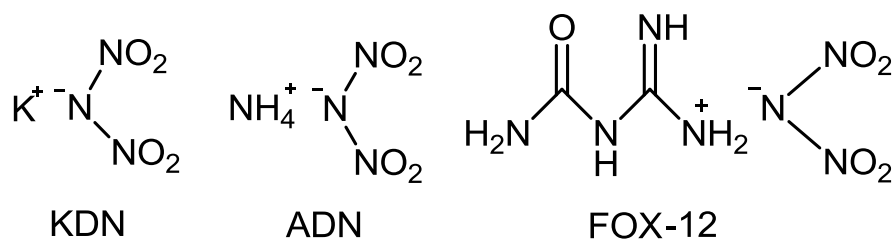


Obrázok 1 Kyselina dinitramidová

Ďalšou zlúčeninou s dinitramidovým aniónom je dinitramid amidinomočoviny (amidinouronium-dinitramid, dinitramid guanylmočoviny, FOX-12), ktorý je zložkou hnacích hmôt alebo pyrozloží airbagov. Výhodou hnacích hmôt obsahujúcich FOX-12 je ich vysoká

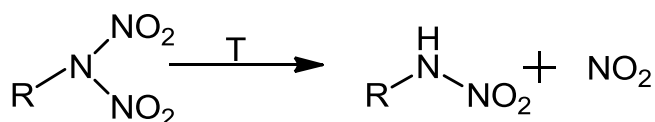
hustota a možnosť laborácie odlievaním alebo lisovaním (Menke, 2012; Gerber, 2012; Eisele, 2010).

Štruktúry amonium-dinitramidu, kalium-dinitramidu a amidinouronium-dinitramidu sú uvedené na Obrázku 2.



Obrázok 2 Štruktúrne vzorce KDN, ADN a FOX-12

Dinitramidová skupina môže byť taktiež naviazaná na alifatickom reťazci, v zlúčeninách $\text{R}-\text{N}(\text{NO}_2)_2$, kde R je alkyl. Táto skupina je omnoho reaktívnejšia a ľahšie podlieha tepelnému rozkladu než v prípade alkylnitramínov $\text{R}-\text{NH}-\text{NO}_2$. Disociačná energia väzby $\text{N}-\text{NO}_2$ alifatických dinitramidov je o $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ menšia ako v prípade alkylnitramínov. Pri tepelnom rozklade alifatického dinitramidu vzniká alkylnitramín za súčasného odštiepenia oxidu dusičitého ako to vyjadruje rovnica na Obrázku 3 (Korsunskii, 1967).

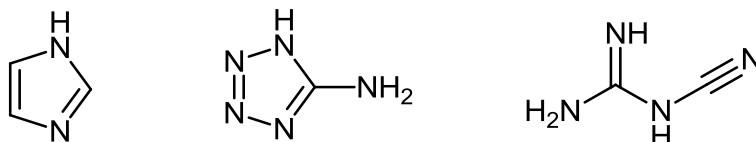


Obrázok 3 Rovnica rozkladu alifatického dinitramidu

Ďalšou skupinou látok, ktoré sú v posledných rokoch študované sú komplexné zlúčeniny, v ktorých je dinitramid vo forme aniónov. Centrálnymi atómami je najčastejšie meď, nikel, kobalt alebo striebro a ligandami sú veľmi často dusíkaté látky. Tieto zlúčeniny sú v tejto práci podrobnejšie popísané v kapitole 1.1 (v teoretickej časti).

Všeobecnou výhodou komplexných zlúčenín u energetických materiálov, ktoré majú využitie ako hnacie hmoty je, že ligand v komplexnej zlúčenine spravidla predstavuje palivovú zložku a zdroj dusíka, energetický anión slúži ako oxidovadlo a centrálni atóm ako modifikátor horenia. Všetko je pritom v jednej molekule, čiže daný systém je homogénny.

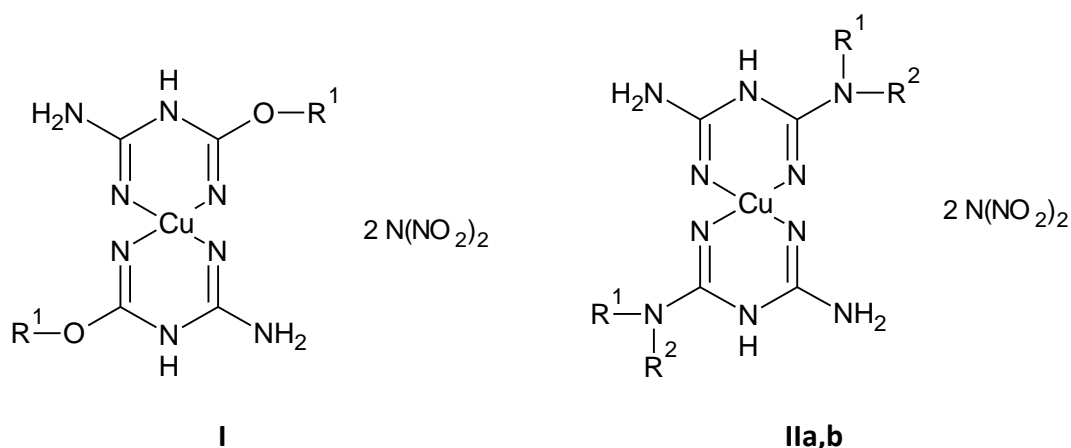
Jedným z riešení pyrotechnických zloží záchranných systémov je použitie komplexných zlúčenín s ligandami obsahujúcimi dusík (Obrázok 4). Najčastejšie ide o komplexné zlúčeniny medi, ligandom je dusíkatá zlúčenina, napríklad deriváty imidazolu (Mendenhall, 2007), 5-aminotetrazolu (Taylor, 2006.), kyanoguanidínu (Butt, 1997), amidinoisomočoviny alebo biguanidu (Zigmund, 2012; Jalový, 2012; Jalový, 2015).



Obrázok 4 Molekuly imidazolu, 5-aminoguanidínu, kyanoguanidínu

Posledné zmienené deriváty amidinoisomočoviny alebo biguanidu (Obrázok 5) sa dajú ľahko pripraviť nielen v laboratóriu, ale aj v poloprevádzkovom merítku (Jalový, 2011), a sú málo citlivé k vonkajším podnetom. Nevýhodou je pomerne nízky obsah kyslíku (nízka kyslíková bilancia a tým pádom nutnosť použiť veľké množstvá oxidovadla, vrátane chloristanov).

Pokiaľ sa dusičnanový anion v týchto zlúčeninách nahradí práve dinitramidovým, dôjde k zvýšeniu kyslíkovej bilancie. Ponúka sa preto otázka, či táto náhrada ponechá primeranú tepelnú stabilitu a nízku citlivosť týchto komplexov k vonkajším podnetom.



Obrázok 5 Štruktúrne vzorce dinitramidov bis(1-amidino-2-alkylisomočovina)meďnatých (I, R¹=alkyl), dinitramidov bis(1-alkylbiguanid)meďnatých (IIa, R¹=alkyl, R²=H) a dinitramidov bis(1,1-dialkylbiguanid)meďnatých (IIb, R¹R²=alkyl)

Cieľom diplomovej práce je vybrať vhodné ligandy pre meďnaté komplexy s dinitramidovým aniónom, najst vhodnú metódu prípravy vybraných zlúčenín a charakterizovať ich fyzikálne a citlivostné vlastnosti. Prípadne ich porovnať z analogickými dusičnanmi či chloristanmi.

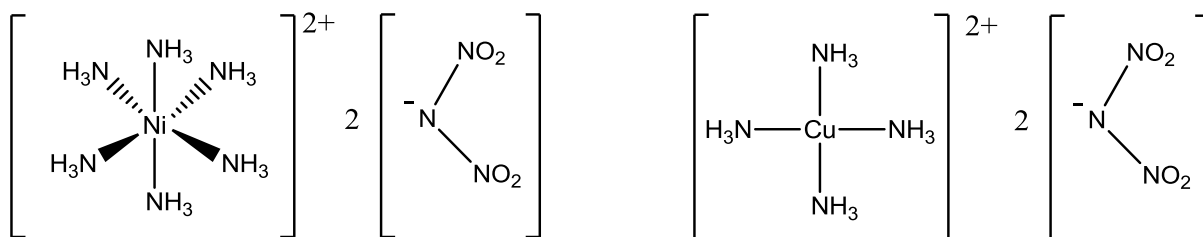
1 Teoretická časť

1.1 Známe komplexné zlúčeniny s dinitramidom ako aniontom

Voľný dinitramid (kyselina dinitramidová, $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$), je veľmi nestabilnou zlúčeninou, už pri teplote 0°C sa rozkladá za uvoľňovania oxidov dusíka. Rozklad však môže prebiehať aj explozívne. Prudká explózia tiež nastala pri pokuse o jeho destiláciu pri teplote 5°C a podtlaku $0,5\text{ mmHg}$. Pre tieto vlastnosti je práca z bezvodým dinitramidom prakticky vylúčená. Voľný dinitramid je možné bezpečne prechovávať niekoľko dní v roztokoch organických rozpúšťadiel (max do 20%) a vo vodnom roztoku (7-10%), (Luk'yanov, 1994).

Dinitramidy sú zvyčajne dobre rozpustné vo vode, acetonitrile, v alkoholoch a polárnych rozpúšťadlách. Dinitramid lítny a dinitramidy ťažkých kovov sú rozpustné aj v rozpúšťadlách z nižšou polaritou, napríklad v étery. Niektoré dinitramidy ťažkých kovov, typicky dinitramid strieborný, sú citlivé na trenie a náraz (Luk'yanov, 1994).

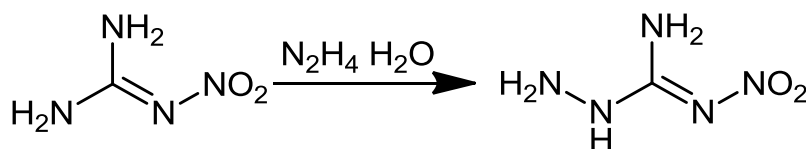
Ako už bolo uvedené v úvode, zavádzaním plynného amoniaku do éterických roztokov dinitramidu meďnatého, strieborného alebo nikelnatého vznikajú korešpondujúce amino komplexy (Obrázok 6) ktoré sa z roztoku samovoľne vylučujú. Tieto komplexné zlúčeniny vznikajú rovnako pri reakcii koncentrovaných amoniakálnych roztokov síranov príslušných kovov z ADN. Dinitramid tetraaminomeďnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{N}_3\text{O}_4)_2$ má teplotu topenia a rozkladu $173-178^\circ\text{C}$ zatiaľ čo trihydrát dinitramidu meďnatého $51-56^\circ\text{C}$. Rovnako dinitramid hexaaminonikelnatý má vyššiu teplotu topenia a rozkladu ($149-155^\circ\text{C}$) ako dihydrát dinitramidu nikelnatého ktorý má teplotu rozkladu $93-97^\circ\text{C}$. Nie vždy je komplexná zlúčenina termicky stabilnejšia ako iontová soľ, príkladom je komplex dinitramid diaminostrieborný ktorého teplota rozkladu ($58-64^\circ\text{C}$) je nižšia ako v prípade dinitramidu strieborného ($125-131^\circ\text{C}$). Podobne ako z amoniakom vytvárajú dinitramidy komplexy aj z inými dusíkatými ligandami ako je napr. pyridín alebo morfolín. Dinitramidy dokážu tvoriť komplexy aj z niektorými rozpúšťadlami napr. dinitramid sodný z dioxánom, alebo dinitramid strieborný z acetonitrilom (Luk'yanov, 1994).



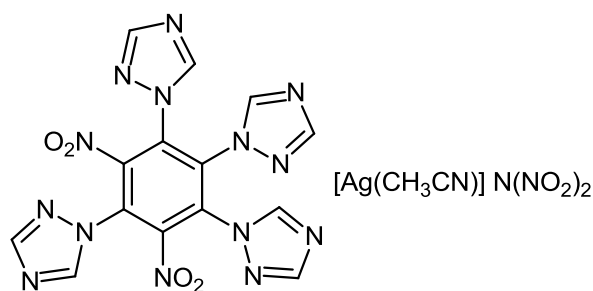
Obrázok 6 Dinitramid hexaaminonikelnatý a dinitramid tetraaminomeďnatý

Dinitramid tetraaminomeďnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{N}_3\text{O}_4)_2$ sa pripravuje zavádzaním amoniaku do roztoku dinitramidu meďnatého v étery v kvantitatívnom výťažku, alebo zmiešaním koncentrovaného roztoku síranu meďnatého a roztoku ADN, po ochladení na 0°C z reakčnej zmesi vypadne komplex vo výťažku 78% (Luk'yanov, 1994).

V literatúre sú taktiež popísané dinitramidové komplexy kobaltu, striebra a niklu z 3-amino-1-nitroguanidínom (ANQ). Príprava 3-amino-1-nitroguanidínu spočíva v hydrazinolýze nitroguanidínu, Obrázok 7. V prípade komplexov z kobaltom (Dinitramid bis(3-amino-1-nitroguanidín)diaqua kobaltnatý dihydrát) a niklom (Dinitramid bis(3-amino-1-nitroguanidín)diaqua nikelnatý dihydrát) sú ako východzie suroviny použité chloristany zmienených kovov, ADN a 3-amino-1-nitroguanidín, reakcie prebiehajú vo vodnom prostredí (Obrázok 8). Výhoda použitia chloristanov pred dusičnanmi alebo chloridmi je vznik lepšie rozpustného komplexu kov-ANQ-chloristan. Avšak ako zdroj dinitramidového iontu musí byť použitý ADN, pretože v prípade použitia KDN by sa spoločne z dinitramidovým komplexom vylučoval chloristan draselný. V prípade syntézy komplexu zo striebrom (dinitramid 3-amino-1-nitroguanidínstrieborný hydrát) je použitý acetonitrilový komplex dinitramidu strieborného a 3-amino-1-nitroguanidín chlorid, reakčným prostredím je taktiež voda. Tepelná stabilita týchto komplexov je pomerne malá, $108\text{-}142^\circ\text{C}$, citlivosť na náraz 2-5 J, citlivosť na trenie 7-80 N, ESD 0,1-0,7 J. Je zaujímavé že tieto komplexy vykazujú pomerne nízku citlivosť na trenie a náraz a ESD, v porovnaní z komplexom Cu-ANQ-dusičnan alebo Ag-ANQ-dusičnan. Tento fakt je pravdepodobne zapríčinený obsahom vody v molekule komplexov (Fischer, 2013).



Obrázok 7 Hydrazinolýza nitroguanidínu na cieľový ANQ



Obrázok 10 Koordinačný komplex dinitramidu strieborného z polyazol polynitrobenzénovým ligandom

K exotickjším komplexným zlúčeninám z dinitramidovým aniónom patrí irídiový komplex $(\text{Ir}[\eta^1\text{-N}(\text{NO}_2)_2](\text{CO})(\text{PPh}_3)_2)$ ktorý sa pripravuje z Vaskoveho komplexu *trans*- $\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ a dinitramidu strieborného v zmesi dichlormetán-acetonitril (Bohle, 2015). Taktiež sú popísané komplexy z uránom, napr. $[\text{UO}_2(\text{OP}(\text{NMe}_2)_3)_4][\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (Crawford, 2010). Komplexné zlúčeniny obsahujúce exotický centrálny atom pravdepodobne nikdy nenajdu využitie v oblasti energetických materiálov, a to z dôvodu ceny (iridium) alebo toxicity (urán).

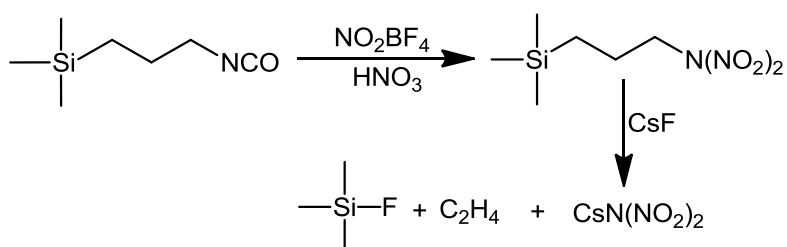
1.2 Prípravy dinitramidu amonného a draselného

V druhej polovici 60. rokov Hamel a Olsen (Hamel, 1994) prvý krát syntetizovali zlúčeniny obsahujúce dinitramidovú štruktúru. Tieto zlúčeniny však boli alifatické dinitramidy z kovalentne viazanou dinitramidovou skupinou, a mali nízku tepelnú stabilitu. K rozkladu týchto zlúčenín dochádzalo už pri teplote 75°C (a menej), a táto skutočnosť ich prakticky vyradila zo zoznamu potenciálne vhodných zložiek pohonných hmôt. Skutočnosť že iontové soli voľného dinitramidu sú termicky stabilnejšie ako alifatické dinitramidy viedla k objavu novej skupiny anorganických oxidovadiel, iontových dinitramidov $\text{M}^{\text{x}+} [\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$. Medzi sľubné oxidanty z tejto skupiny látok patrí dinitramid amónny $\text{NH}_4[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ označovaný aj ADN. Použitie ADN v tuhých pohonných hmotách vedie k rovnomernejšiemu horeniu, a reprodukovateľnejším výsledkom ako pri použití dusičnanu amónneho. Z konvenčne používaných oxidovadiel má ADN najvyšší špecifický impulz I_{sp} (5-10 s viac ako AP kompozície). (Amrousse, 2013; Venkatachalam, 2004)

Uplatnenie ADN však nie je obmedzené len na tuhé pohonné hmoty, odlievané nálože ADN obsahujúce práškový hliník alebo horčík je možné uplatniť ako silné podvodné nálože, ktoré

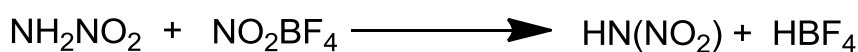
svojim výkonom predbiehajú väčšinu známych kompozícií používaných k týmto účelom. Tieto výhodné vlastnosti ADN pre výbušninársku prax sú patrné už z molekuly ADN ktorá obsahuje iba prvky z nízkymi molálnymi hmotnosťami, a analogicky, jej spaľovaním, vznikajú iba nízko molárne plynné produkty. Plynné produkty neobsahujú chlorovodík, prípadne iné zlúčeniny chlóru ako v prípade široko používaného chloristanu amónneho a preto sa ADN priradzuje aj k tzv. „zeleným,, oksylichovadlám. Teplota topenia ADN je 91-93,5°C, rozklad ADN začína pri 150°C a končí pri 230°C, podľa DSC. Hustota pri 25°C činí podľa Röntgenovej difrakcie 1,820 g.cm⁻³. Nevýhodou ADN je jeho nekompatibilita z kovmi ako je železo, nikel, meď, striebro a ich zliatiny. Taktiež je ADN nekompatibilný z polyacetalmi alebo kyanoakrylátovým lepidlom. Nekompatibilita týchto materiálov z ADN môže viesť k autoiniciácii zloží v ráde minút až hodín (Hahma, 2010).

Existuje veľa metód prípravy dinitramidov. Iontové dinitramidy sa dajú pripraviť β-elimináciou 1-(*N,N*-dinitramino)-2-(trimethylsilyl)etánu za katalýzy fluoridu cézneho CsF. Reakcia prebieha pri 0°C a východzí prekursor (1-(*N,N*-dinitramino)-2-(trimethylsilyl)etán) sa pripravuje reakciou izokyanátu z nitračným činidlom pozostávajúcim zo zmesi kyseliny dusičnej a nitronium tetrafluoroborátu NO₂BF₄, výťažok dosahuje okolo 25 % (Venkatachalam, 2004). Reakčná schéma je na Obrázku 11.



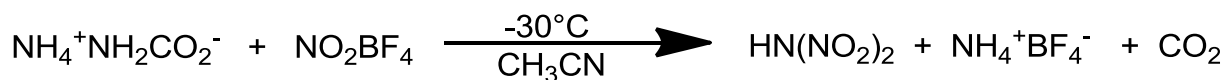
Obrázok 11 Reakčná schéma prípravi dinitramidu cézneho

Pri ďalšej metóde prípravy iontových dinitramidov sa používa ako východzí prekursor nitramid (NH₂NO₂) ktorý sa nitruje nitronium tetrafluoroborátom pri teplote -20°C, schéma na Obrázku 12. Vzniknutá voľná kyselina dinitramidová sa ďalej neutralizuje amoniakom na ADN, alebo z hydroxidmi či uhličitanmi kovov na iné príslušné soli dinitramidu. Výťažok na vstupnú látku je 60% (Bottaro, 1993).



Obrázok 12 Nitrácia nitramidu

Reakciou oxidu dusičitého (N₂O₅) alebo nitronium tetrafluoroborátu NO₂BF₄ z karbamátom amónnym pri -30°C až -40°C v acetonitrile taktiež vzniká voľná kyselina dinitramidová, ktorá môže byť zneutralizovaná na príslušnú soľ dinitramidu. Výťažok však nepresahuje 30% (Bottaro, 1993). Reakcia je zobrazená na Obrázku 13.



Obrázok 13 Nitrácia karbamátu amónneho

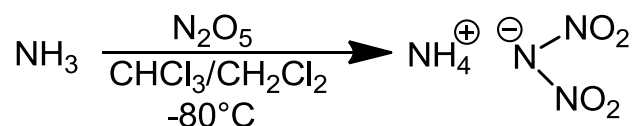
Dinitramid amónny je taktiež možné pripraviť dvojkrokovou nitráciou metylkarbamátu alebo etylkarbamátu. Pri prvej nitrácii zmesou kyselina dusičná/acetanhydrid vzniká príslušná mononitrozlučenina (metyl-*N*-nitrokarbamát). Reakciou z bezvodým amoniakom vzniká príslušná amónna soľ ktorá sa nitruje oxidom dusičitým v dichlormetáne za vzniku dinitramidu amónneho. Reakčná teplota prvej nitrácie je 0°C, druhej nitrácie -48°C a výťažok ADN dosahuje 70 % (Stern, 1998).

Vyššie zmienené metódy prípravy ADN ako aj iných iontových dinitramidov zďaleka nevyčerpávajú možnosti syntetických ciest týchto zlúčenín. Kvôli cene vstupných substrátov alebo nitroniových solí (N₂O₅, NO₂BF₄) sa tieto syntetické metódy hodia len na syntézu malého množstva ADN v laboratórnom merítku (Gołofit, 2015).

Na výrobu ADN vo väčšom merítku (poloprevádzka) sa hodia nasledujúce metódy:

1.2.1 Výroba ADN z amoniaku

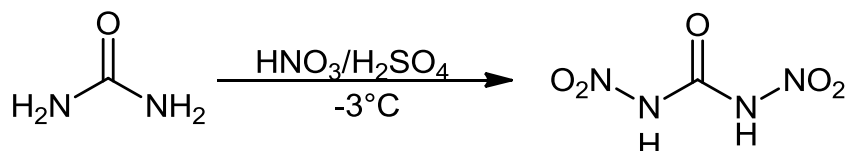
Pri výrobe ADN z amoniaku sa používa ako reakčné prostredie zmes dichlormetán/chloroform 1:1. Zmes sa ochladí na -80°C a rozpustí sa v nej oxid dusičitý (N₂O₅). Následne sa do zmesi privádza bezvodý amoniak pričom sa kontroluje teplota ktorá má byť v rozmedzí -70 až -80°C. Po 2 hodinách sa z reakčnej zmesi vylúči dinitramid amónny vo výťažku 16% (Schmitt, 1994). Rovnica reakcia je na Obrázku 14.



Obrázok 14 Nitrácia amoniaku

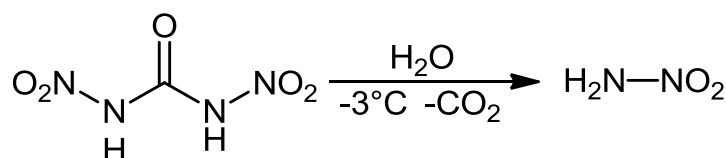
1.2.2 Výroba ADN z močoviny

Táto syntéza pozostáva z 3 krokov. V prvom kroku sa pripraví *N,N'*-dinitromočovina. Príprava pozostáva z nitrácie močoviny pomocou nitračnej zmesi z kyseliny dusičnej a kyseliny sírovej alebo olea. Pričom teplota nepresahuje interval -3 až 5°C, vid. Obrázok 15.



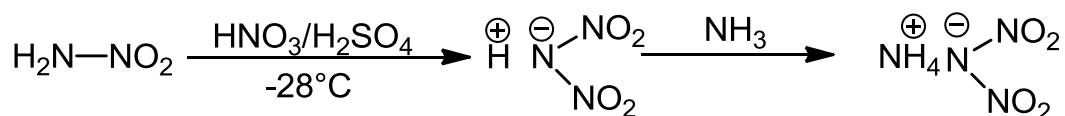
Obrázok 15 Nitrácia močoviny

V druhom kroku sa *N,N'*-dinitromočovina rozkladá vodou pri 0 až -2°C na nitramid (NH_2NO_2) ktorý sa z vodného roztoku vyextrahuje etylacetátom, vid Obrázok 16.



Obrázok 16 Hydrolýza *N,N'*-dinitromočoviny

V tretom kroku sa nitramid nitruje zmesou koncentrovanej kyseliny dusičnej a kyseliny sírovej. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava na -28 až -26°C po dobu 20 min. Potom sa zmes vleje do ľadovej triešte a zneutralizuje sa roztokom amoniaku na výsledný dinitramid amónny. Výťažok činí 87% (Malesa, 1999). Schéma chemickej reakcie je na Obrázku 17.

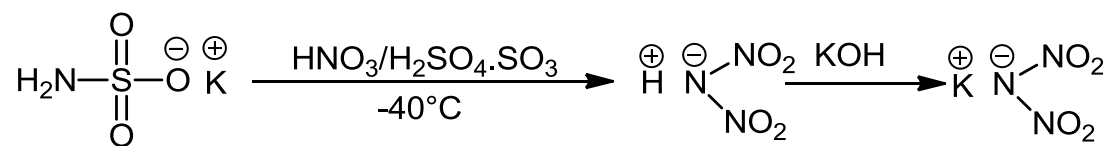


Obrázok 17 Nitrácia nitramidu a neutralizácia kyseliny dinitramidovej z amoniakom

1.2.3 Výroba ADN (KDN) z amidosíranu draselného

Do zmesi koncentrovanej kyseliny dusičnej a koncentrovanej kyseliny sírovej (alebo olea) vychladenej na -40°C sa po malých dávkach a za súčasného miešania pridáva dobre vysušený a rozotretý amidosíran draselný. Reakčná zmes sa po pridaní substrátu ešte mieša 30 minút a následne sa vleje do ľadovej triešte. Následne sa zneutralizuje z roztokom hydroxidu

draselného. Z reakčnej zmesi sa odparí voda a pevný odparok sa extrahuje acetónom. Po odparení acetónu ostane dinitramid draselný. Výtťažok je 48,8%. Cieľový ADN je možné z dinitramidu draselného (KDN) pripraviť iontovou výmenou na meničoch iontov Dowex 50W a to vo výtťažku 97% (Langlet, 1999; Goľofit, 2013). Reakčná schéma je na Obrázku 17.



Obrázok 18 Nitrácia amidosíranu draselného a neutralizácia kyseliny dinitramidovej hydroxidom draselným

2 Praktická časť

2.1 Použité prístroje a technika

Infračervené spektrá boli merané na prístroji Nicolet IS50 FT-IR za použitia diamantového ATR nástavca, rozlíšenie 4 cm^{-1} , počet skenov 64.

Teploty topenia sa merali na Koflerovom bloku (Nagema) bez predchádzajúcej kalibrácie.

Záznamy diferenciálnej termickej analýzy (DTA) boli získané meraním na prístroji DTA 550EX, výrobca OzM Research, vzorky boli v obmedzenom kontakte so vzdušnou atmosférou a rýchlosť zahrievania bola $5^\circ\text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$. Navážky sa pohybovali od 5 mg do 50 mg podľa očakávanej odozvy meranej látky.

Na meranie spalných tepiel bol použitý automatický spalný izoperibolický kalorimeter BC 500 od výrobcu OZM research. Do kremenného téglíka bolo na analytických váhach navážené 300-340 mg vzorky. Téglík bol umiestnený do kalorimetrickej bomby a bol vybavený žhaviacim drôtikom. Do kalorimetrickej bomby bolo pridané 5 ml destilovanej vody. Kalorimetrická bomba bola uzavretá a dvakrát premytá (natlakovaná a opäť vypustená) čistým kyslíkom z tlakovej fľaše. Potom bola kyslíkom natlakovaná na 2 MPa a vložená do prístroja. Meranie sa 3x opakovalo, a z výsledkov sa vypočítala priemerná hodnota.

Na stanovenie hustoty bol použitý plynový (He) pyknometer Micrometrics AccuPyc II 1340. Pred vlastným stanovením hustoty boli vzorky sušené v exsikátore pod vákuom. Pre každú látku bolo meraných 10 meracích cyklov a výsledná hustota je ich priemernou hodnotou.

Elementárna analýza bola vykonávaná na automatickom elementárnom analyzátore Flash 2000 CHNS Analyzer od firmy ThermoFisher Scientific na Ústavu organickej chémie a technológie, UPa. Obsah chlóru bol stanovený titráciou hydroxykyanidom ortuťnatým, podľa Schönigera. Limit stanovenie chlóru touto metódou je 0,3% hmotnostných.

Meranie citlivosti na trenie bolo vykonávané na prístroji BAM Friction Apparatus FSA-12 od firmy OZM Research. Pri stanovení citlivosti na trenie bola vzorka mechanicky namáhaná medzi staticky zaťaženým porcelánovým kolíkom a pohyblivou porcelánovou trecou doštičkou, ktorá je v jednom smere (kolmo voči jej pohybu) zdrsnená. Zaťaženie, ktorým bola vzorka namáhaná bolo volené pomocou závažia umiestneného na ramene páky, na ktorej je upevnený aj trecí kolík. Za pozitívnu reakciu bola považovaná akákoľvek výraznejšia zmena vzorky po prejdení trecieho kolíka (zapraskanie, zahorenie, vznik čiernej stopy). Vyhodnotenie prebieha pomocou upravenej Neyerovej citlivostnej D-optimal test štatistickej metódy (Schuster, 2019).

Meranie citlivosti na náraz bolo vykonávané na prístroji BAM Fall Hammer BFH-12 od firmy OZM. Do testovacej zostavy, ktorá sa skladá z dvojice oceľových valčekov a objímky, do ktorej valčeky presne pasujú, bola medzi valčeky, pomocou odmerky vložená vzorka a "zostavička" bola umiestnená na "nákovu" Kastovho pádového kladiva. Po dopade kladiva z definovanej výšky bolo určené, či došlo k iniciácii vzorky alebo nie. Ako iniciácie a teda pozitívny výsledok sa považuje výbuch vzorky, jeho zuhoľnatenie, zápach, prítomnosť dymu a výrazná zmena farby. Vyhodnotenie prebieha pomocou upravenej Neyerovej citlivostnej D-optimal test štatistickej metódy (Schuster, 2019).

2.2 Bezpečnosť

Koncentrovaná kyselina dinitramidová je termostabilná a má sklony k explozívne rozkladu, jej soli, dinitramidy, napr. dinitramid strieborný sú citlivé na náraz a trenie.

Nitramid je termicky nestabilný a dlhodobo sa dá skladovať len pri nízkych teplotách, taktiež je schopný výbušného rozkladu.

Koncentrovaná kyselina dusičná a jej pary sú vysoko žieravé a pri jej použití môžu vnikáť vysoko toxické oxidy dusíku, najmä oxid dusnatý a oxid dusičitý. Oleum je taktiež vysoko žieravé, z vodou reaguje explozívne a produkuje intenzívne oxid sírový. Suchý ľad (pevný oxid uhličitý, z teplotou až -78°C) produkuje nedýchatelný plyn a pri priamom kontakte z kožou spôsobuje omrzliny. Hydroxid draselný resp. jeho roztok je silná žieravina ktorá na rozdiel od kyseliny sírovej, takmer okamžite, pri kontakte z očami, nenávratne poškodzuje zrak.

Prchavé rozpúšťadlá ako dietyléter, acetón, etanol, metanol, benzén, etylacetát sú vysoko horľavé a niektoré z nich sú aj jedovaté, a to najmä benzén a metanol.

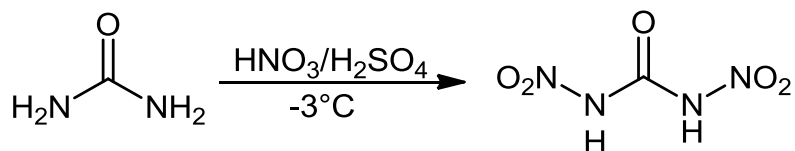
Všetky syntetické práce z týmito chemikáliami je potrebné vykonávať v dobre odvetrávanom digestore.

Pripravované komplexy sú potencionálne výbušniny, citlivé na trenie a náraz, za tepla sa exotermicky rozkladajú. Pri práci je potrebné nosiť ochranné okuliare alebo štít, ochranný odev, prípadne ochranu sluchu.

2.3 Prípravy dinitramidov

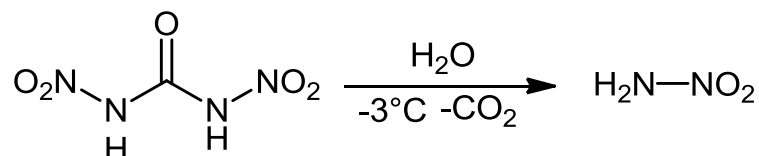
2.3.1 Syntéza dinitramidu draselného z močoviny

Syntéza *N,N'*-dinitromočoviny



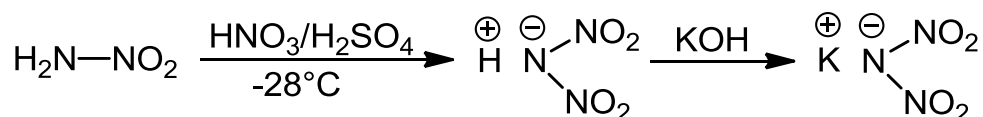
Do 50 ml kadičky vybavenej magnetickým miešadlom, teplomerom a ľadovým kúpeľom sa predložila nitračná zmes pozostávajúca z 10,9 ml (0,207 mol) 96% kyseliny sírovej a 13,2 ml (0,32 mol) 100% kyseliny dusičnej. Zmes sa nechala vychladiť na 2-4°C a za súčasného miešania sa po malých dávkach pridávala jemne namletá močovina v celkovom množstve 3g (0,05 mol). Pri pridávaní sa dbalo na to, aby teplota nepresiahla 4°C. Po 15 min od skončenia pridávania vznikol číry roztok ktorý javil príznaky rozkladu v podobe šumenia. Zmes bola chladená na 2 až 0°C po dobu 45 min, no k vylúčeniu *N,N'*-dinitromočoviny nedošlo.

Syntéza nitramidu



Do 200 ml kadičky vybavenej teplomerom sa predložilo 150 ml drveného ľadu z vodou a za súčasného miešania sa priliala reakčná zmes z predchádzajúcej syntézy. Reakčná zmes sa nechala ohriať na 15°C pričom už pri tejto teplote bol viditeľný rozklad v podobe šumenia. Zmes sa extrahovala 3x 30 ml etylacetátu a extrakty sa spojili. Následne sa extrakt premýval vodou od zvyškovej kyslosti a to 3 x 20 ml studenej vody a 2 x 20 ml horúcej vody. Avšak zvyšková kyslosť bola stále prítomná. Vypratý roztok nitramidu v etylacetáte sa odparil na vákuovej odparke pri teplote 32-35°C. Produkt mal bielu až mierne žltú farbu a výtťažok bol 1,58 g (25,5%). B.t. 72-74°C, lit. (Lobanova, 2002) 78°C. Nitramid sa musí skladovať pri nízkych teplotách pretože pri 20°C sa kompletne rozloží na kašovitú hmotu už po 2 dňoch.

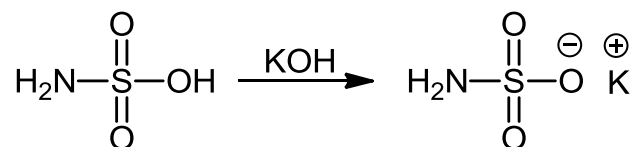
Syntéza dinitramidu draselného



Do 25 ml kadičky vybavenej magnetickým miešadlom, teplomerom a chladiacim kúpeľom z chloroformu a suchého ľadu sa predložila nitračná zmes tvorená z 4,4 ml 100% kyseliny dusičnej a 1,6 ml 96% kyseliny sírovej. Zmes sa schladila na -25°C až -28°C a po malých dávkach sa pridával 1g (0,016 mol) nitramidu. Po pridaní sa reakčná zmes miešala ešte 10 min a následne sa vliala do 150 ml ľadovej triešte z vodou a zneutralizovala sa roztokom 9,6 g hydroxidu draselného v 50 ml vody. Neutrálny roztok sa odparil do sucha na vákuovej odparke pri teplote 60°C . Suchý odparok sa vyextrahoval 2 x 40 ml acetónu a extrakt sa odparil pri 40°C . Po odparení acetónu ostala v banke viskózna zmes z ktorej po ochladení na 20°C vykryštalizoval dinitramid draselný. Produkt sa vyčistil premytím z 15 ml etanolu na filtračnom papieri. Vzniklo 57 mg (2,46 %) bielej látky. B.t. $126-128^\circ\text{C}$, lit.(Luk'yanov,1994) $127-131^\circ\text{C}$. Elementárna analýza, KN_3O_4 (hm. %): Vypočítané: C 0; H 0; N 28,96. Nájdené: C 0,72; H 0,11; N 26,33.

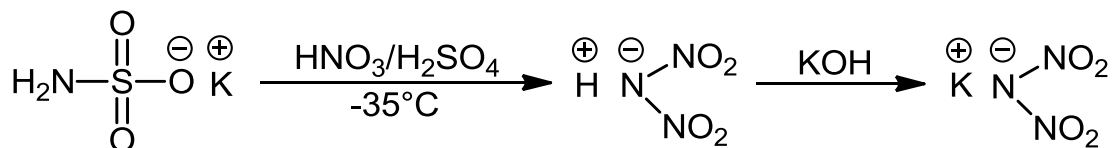
2.3.2 Syntéza dinitramidu draselného z amidosíranu draselného

Syntéza amidosíranu draselného



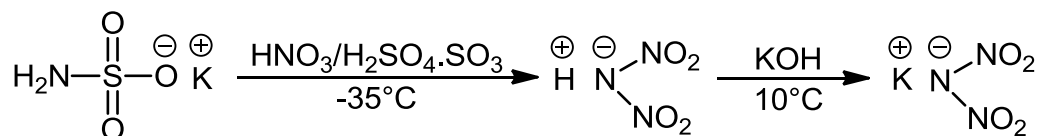
V 50 ml kadičke vybavenej magnetickým miešadlom, teplomerom a ľadovým kúpeľom sa suspenduje 9,7 g (0,1 mol) kyseliny amidosírovej v 8 ml vody. Potom sa kyselina zneutralizuje roztokom 6,8 g (0,121 mol) hydroxidu draselného v 6 ml vody na pH 7-8 pričom sa teplota reakčnej zmesi udržiava pod 40°C . Roztok amidosíranu draselného sa následne vleje do 50 ml etanolu a dobre sa premieša. Vylúčený amidosíran draselný sa odfiltruje a premyje 2x 10 ml etanolu a nechá sa vysušiť v sušiarňi pri teplote 55°C . Vzniklo 12,1g (89,6 %) bielej látky.

Syntéza dinitramidu draselného



Do 50 ml kadičky vybavenej magnetickým miešadlom, teplomerom a chladiacim kúpeľom z chloroformu a suchého ľadu sa vloží nitračná zmes pozostávajúca z 14 ml 100% kyseliny dusičnej (0,333 mol) a 5 ml 96% kyseliny sírovej (0,093 mol). Nitračná zmes sa schladí na -35°C a za súčasného miešania sa pridáva po malých dávkach 6g (0,044 mol) suchého a jemne namletého amidosíranu draselného. Teplota reakčnej zmesi počas pridávania sa udržiava pod -30°C . Po pridaní všetkého amidosíranu draselného sa zmes ešte 15 min mieša pri teplote pod -30°C . Následne sa zmes za súčasného miešania vleje do 250 ml ľadovej triešte a zneutralizuje sa roztokom 35,2 g (0,627 mol) hydroxidu draselného v 60 ml vody na pH 7 až 7,5. Teplota zmesi počas neutralizácie nepresiahla 30°C . Z neutrálneho roztoku sa za vákua a teploty 60°C odparí voda a suchý odparok sa vyextrahuje 3x 120 ml horúceho acetónu. Spojené acetónové extrakty sa odparia za vákua pri teplote 40°C . Surový dinitramid draselný sa premyje 10 ml etanolu. Vzniklo 267 mg (4,18%) bieleho nažltlého prášku. Bod topenia je $115\text{-}120^\circ\text{C}$, lit. (Luk'yanov, 1994) $127\text{-}131^\circ\text{C}$.

Syntéza dinitramidu draselného z použitím olea



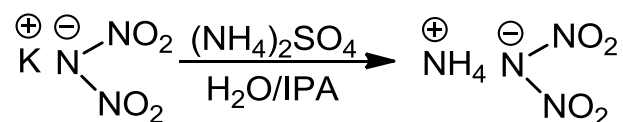
Do 50 ml kadičky vybavenej magnetickým miešadlom, teplomerom a chladiacim kúpeľom z chloroformu a suchého ľadu sa predloží nitračná zmes pozostávajúca z 12 ml 100% kyseliny dusičnej a 4,3 ml 20% olea. Zmes sa nechá vychladieť pod -30°C a po malých dávkach sa pridáva celkovo 5,1g (0,0377 mol) jemne mletého amidosíranu draselného. Amidosíran draselný sa vnáša pod hladinu reakčnej zmesi. Amidosíran nasýpaný na hladinu nitračnej zmesi

spôsobuje pomerne prudký vývoj oxidov dusíka. Po vnesení asi 2/3 celkového množstva amidosíranu sa stáva zmes veľmi viskóznou a magnetické miešanie musí byť nahradené mechanickým miešaním. Po vnesení celkového množstva amidosíranu sa reakčná zmes ešte 15 min mieša pri -30°C a potom sa vleje do 150 ml ľadovej triešte a zneutralizuje roztokom 25g (0,445 mol) hydroxidu draselného v 30 ml vody. Neutrálny roztok má zelený odtieň. Z roztoku sa vo vákuu pri 60°C odparí voda a suchý odparok sa 2 hodiny extrahuje 300 ml acetónu v Soxhletovom prístroji (12 cyklov). Po odparení acetónového extraktu sa získa 1,12 g surového dinitramidu draselného (b.t. 100°C) ktorý sa prečistil premytím 25 ml etanolu. Výťažok prečisteného dinitramidu draselného 0,87 g (15,9%). B.t. 125-127°C lit. (Luk'yanov, 1994) 127-131°C. DTA endo: zač. 91°C, onset 100°C, max 128°C; exo: zač 180,5°C, max 215°C; endo: max 338°C.

IČ (cm⁻¹): 1523m, 1421m, 1343s, 1166w, 1014w, 950m, 826m, 760m, 728m, 469s.

Pri zväčšení merítka reakcie (1 mol amidosíranu draselného) stúpol výťažok reakcie na 26 %.

2.3.3 Syntéza dinitramidu amónneho z dinitramidu draselného



Pripravajú sa osobitne 2 roztoky, a to roztok 350 mg (2,41.10⁻³mol) dinitramidu draselného v 0,35 ml vody a roztok 230 mg (1,74.10⁻³ mol) síranu amónneho v 0,35 ml vody. Roztoky sa osobitne zahrejú na 65-70°C a zmiešajú sa. Potom sa k zmesi pridá 8,8 ml izopropylalkoholu a odfiltruje sa vylúčený síran draselný. Filtrát sa odparí vo vákuu pri 30°C. Vzniklo 230 mg (77%) dinitramidu amónneho vo forme bieleho, jemne nazelenalého prášku. B.t. 80-85°C lit. (Luk'yanov, 1994) 91-93°C.

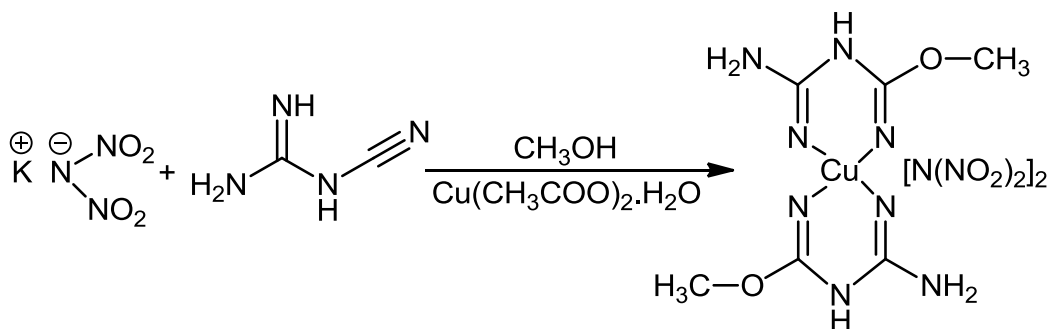
Rekryštalizácia dinitramidu amónneho

Do 100 ml kadičky sa vloží 70 ml etylacetátu a za varu a miešania sa pridá 2,9 g surového dinitramidu amónneho. Po rozpustení sa roztok ochladí na laboratórnu teplotu a po 5-10 minútach sa začnú vylučovať kryštály dinitramidu amónneho. V prípade že sa nič nevylúči tak sa musí roztok naočkovať kryštálkom dinitramidu amónneho a nechať kryštalizovať 10 min. Výťažok 1,75 g. B.t. prečisteného produktu 88-92°C lit. (Luk'yanov, 1994) 91-93°C.

IČ (cm⁻¹): 3215s, 1517m, 1394w, 1150w, 1014m, 827m, 758m, 717w, 490s.

2.4 Prípravy komplexov

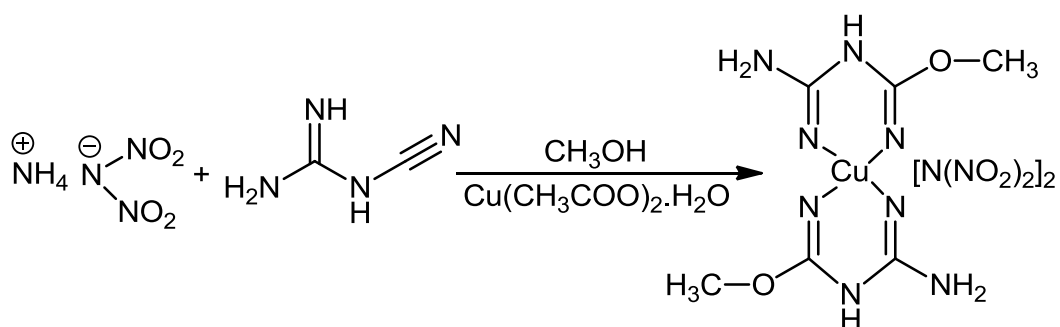
2.4.1 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny)meďnatého z KDN



V 50 ml metanolu sa rozpustí 258 mg ($1,293 \cdot 10^{-3}$ mol) hydrátu octanu meďnatého a 375 mg ($2,58 \cdot 10^{-3}$ mol) dinitramidu draselného, zmes sa mieša magnetickým miešadlom a zahrieva sa pod refluxným chladičom aby sa zložky rýchlejšie rozpustili. Potom sa po kvapkách pridáva roztok 217 mg ($2,58 \cdot 10^{-3}$ mol) kyanoguanidínu v 25 ml metanolu čo má za následok zmenu farby zo zelenomodrej na modrofialovú. Zmes sa ďalej zahrieva pod refluxom po dobu 4 hodín. Následne sa reakčná zmes ochladí na 20°C a odfiltruje sa vylúčený produkt fialovej farby. Zahrievaním filtrátu ďalšie 4 hodiny sa vylúči 10 mg produktu. Vzniklo 216 mg (33%) fialového produktu. B.t. 215°C za rozkladu na tmavohnedý produkt. Elementárna analýza, C₆H₁₂CuN₁₄O₁₀ (hm. %): Vypočítané: C 14,19; H 3,18; N 38,63. Nájdené: C 17,76; H 3,6; N 36,24. DTA exo: zač 182°C, onset 198°C max 204°C.

IČ (cm⁻¹): 3359s, 1669m, 1632s, 1588s, 1561s, 1505m, 1463m, 1434m, 1398m, 1288m, 1178w, 1121m, 1093m, 1016w, 948m, 754m, 715w, 658m, 522m, 472m.

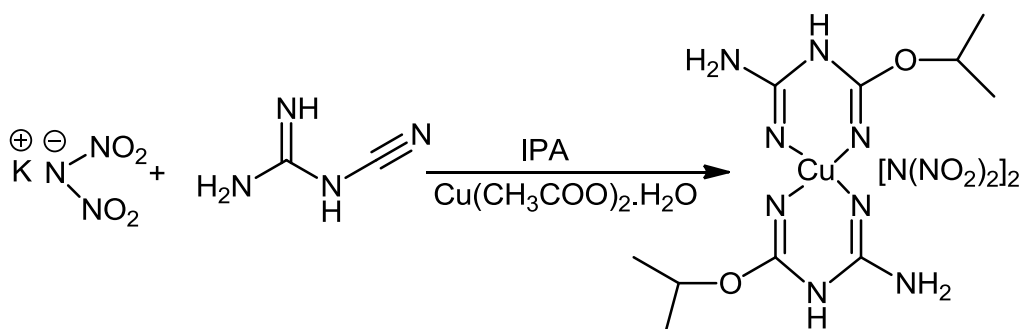
2.4.2 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny)meďnatého z ADN



Rovnaký postup ako pri výrobe z KDN, výťažok 32,6 %. B.t. rozklad pri 216°C. Elementárna analýza, C₆H₁₂CuN₁₄O₁₀ (hm. %): Vypočítané: C 14,19; H 3,18; N 38,63. Nájdené: C 17,69; H 3,68; N 36,98.

IČ (cm⁻¹): 3358s, 1668s, 1632s, 1589s, 1505m, 1463m, 1398m, 1288s, 1179w, 1122m, 1930m, 1017m, 948m, 821s, 754m, 715m, 657s, 521s, 471s.

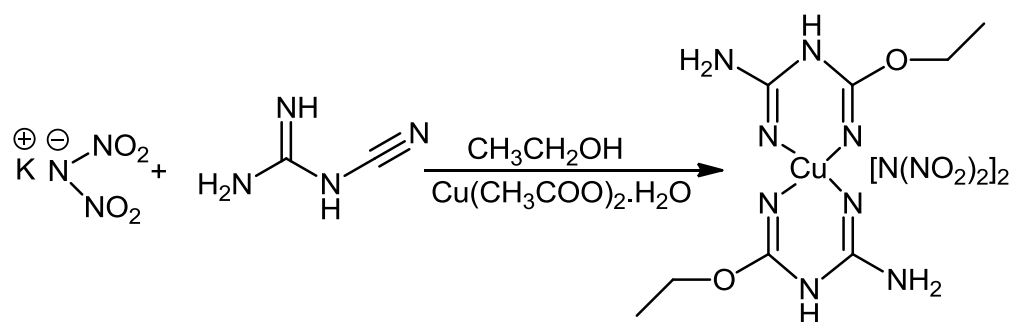
2.4.3 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-izopropyl-izomočoviny)meďnatého



V 500 ml banke vybavenej magnetickým miešadlom, varným hniezdom a spätným chladičom sa rozpustí 1g (6,89·10⁻³ mol) dinitramidu draselného a 0,69 g (3,456·10⁻³mol) hydrátu octanu meďnatého v 100 ml izopropylalkoholu. Do vriacej reakčnej zmesi sa pridáva roztok 578 mg (6,88·10⁻³mol) kyanoguanidínu v 150 ml izopropylalkoholu a zahrieva sa 4 hodiny. Následne

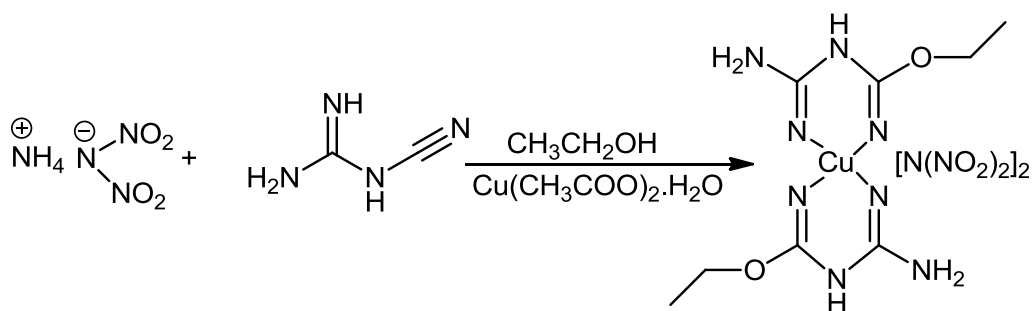
sa reakčná zmes ochladí a na druhý deň sa odfiltruje nezreagovaný dinitramid draselný. Po ďalšom 5 hodinovom zahrievaní filtrátu sa už nič nevyučuje.

2.4.4 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-etyl-izomočoviny)meďnatého z KDN



V 500 ml banke vybavenej magnetickým miešadlom, varným hniezdom a spätným chladičom sa rozpustí 1g ($6,89 \cdot 10^{-3}$ mol) dinitramidu draselného a 0,69 g ($3,456 \cdot 10^{-3}$ mol) hydrátu octanu meďnatého v 100 ml etanolu. Do vriacej reakčnej zmesi sa pridáva roztok 578 mg ($6,88 \cdot 10^{-3}$ mol) kyanoguanidínu v 75 ml etanolu a zahrieva sa 4 hodiny. Po 1 týždni sa sfiltruje vylúčený produkt. Vzniklo 1,152 g (64%) červenej kryštalickej látky ktorá je znečistená bielymi kryštálmi. Elementárna analýza, $C_8H_{16}CuN_{14}O_{10}$ (hm. %): Vypočítané: C 16,11; H 3,48; N 37,59. Nájdene: C 18,69; H 3,75; N 28,66.

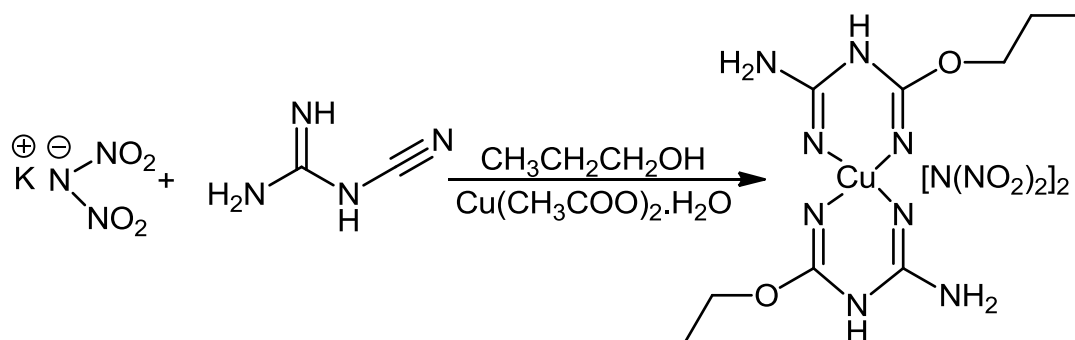
2.4.5 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-etyl-izomočoviny)meďnatého z ADN



Rovnaký postup ako pri výrobe z KDN. Vzniklo 32,22% fialového produktu. B.t. 185°C za rozkladu a zmeny farby na hnedú. Elementárna analýza, $C_8H_{16}CuN_{14}O_{10}$ (hm. %): Vypočítané: C 16,11; H 3,48; N 37,59. Nájdene: C 21,65; H 4,77; N 31,64.

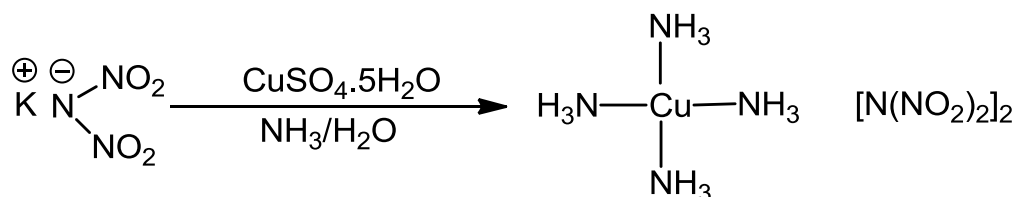
IČ (cm⁻¹): 3446s, 3339s, 1658m, 1515m, 1384m, 1274s, 1210m, 1171w, 999w, 874m, 781m, 757m, 731w, 580m, 520m, 447m.

2.4.6 Syntéza dinitramidu bis(1-amidino-2-n-propyl-izomočoviny)meďnatého



V 500 ml banke vybavenej magnetickým miešadlom, varným hniezdom a spätným chladičom sa rozpustí 1g ($6,89 \cdot 10^{-3}$ mol) dinitramidu draselného a 0,69 g ($3,456 \cdot 10^{-3}$ mol) hydrátu octanu meďnatého v 100 ml n-propylalkoholu. Do vriacej reakčnej zmesi sa pridáva roztok 578 mg ($6,88 \cdot 10^{-3}$ mol) kyanoguanidínu v 110 ml etanolu a zahrieva sa 3 hodiny. Z reakčnej zmesi sa vylúčil iba nezreagovaný dinitramid draselný.

2.4.7 Syntéza dinitramidu tetraamminmeďnatého

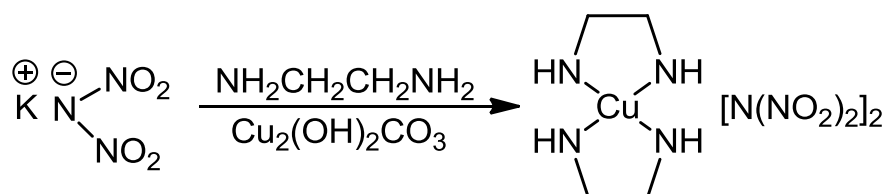


V 30 ml 25% vodného roztoku amoniaku sa rozpustí 3,38 g (0,0135 mol) pentahydrátu síranu meďnatého. V 7,5 ml vody sa rozpustí 3 g (0,0242 mol) dinitramidu amónneho. Roztoky sa pri laboratórnej teplote zmiešajú a nechajú sa 20 min miešať. Následne sa reakčná zmes ochladí v ľadovom kúpeli na cca 0°C a vylúčený fialový komplex sa odfiltruje a suší sa na vzduchu pri laboratórnej teplote. Komplex nevykazuje úbytok hmotnosti pri zahrievaní na 100°C vo vákuu (cca 15mmHg) po dobu 30 min. Avšak farba komplexu prešla viac do modrého odtieňu. Vzniklo 3,23 g (69,61%) modrofialového produktu. B.t. 185°C za rozkladu, lit. (Luk'yanov,

1994) 178-183°C za rozkladu. Citlivosť na trenie: 127,41 N. Elementárna analýza, H₁₂CuN₁₀O₈ (hm. %): Vypočítané: C 0; H 3,52; N 40,75. Nájdene: C 0,2; H 3,43; N 39,05. Analýza medi, (hm. %): Vypočítané: Cu 18,49. Nájdene: Cu 17,91. DTA exo: zač. 150,2°C , onset 165°C, max. 178°C; exo: max 259°C.

IČ (cm⁻¹): 3337s, 3273s, 1612s, 1498m, 1423m, 1324s, 1256m, 1170w, 1009w, 820m, 760m, 732m, 682w.

2.4.8 Syntéza dinitramidu bis(etyléndiamín)meďnatého



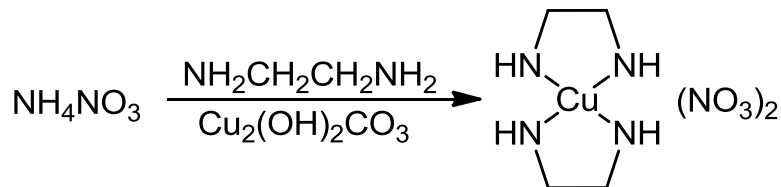
V 2,4 ml vody sa rozpustí 3g (0,0242 mol) dinitramidu amónneho. V 7,23 ml 6 M roztoku etyléndiamínu (2,61 g, 0,0434 mol etyléndiamínu) sa rozpustí 1g (4,523.10⁻³mol) zásaditého uhličitanu meďnatého. Roztoky sa pri laboratórnej teplote zmiešajú a nechajú sa miešať 2 hodiny. Vylúčený fialový komplex sa odfiltruje a suší sa pri laboratórnej teplote. Vzniklo 3,24 g (67,78 %) fialového produktu. B.t. 173°C za rozkladu. Analýza medi, (hm. %): Vypočítané: Cu 16,06. Nájdene: Cu 15,63. Elementárna analýza, C₄H₁₂CuN₁₀O₈ (hm. %): Vypočítané: C 12,14; H 4,05; N 35,39. Nájdene: C 12,17; H 4,04; N 34,4. Citlivosť na trenie 138,97 N. Citlivosť na náraz 5,27 J. DTA endo: zač. 113°C, max 116°C; exo: zač 140,5°C, onset 163°C, max 168°C.

Kryštalizácia sa realizovala rozpustením produktu v 25% vodnom amoniaku a voľným odparovaním rozpúšťadla.

IČ (cm⁻¹): 3334s, 3314s, 3276s, 1515m, 1434m, 1331s, 1170w, 1037m, 997w, 977w, 824s, 759m, 728m, 713m, 618s, 540m, 472s.

2.5 Porovnávacie zlúčeniny

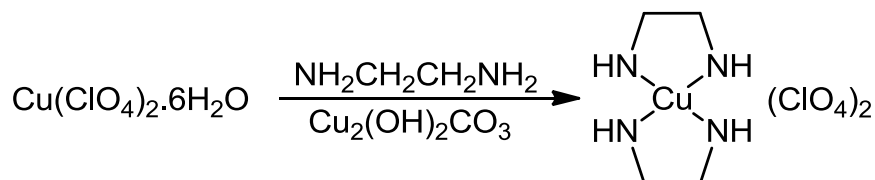
2.5.1 Syntéza dusičnanu bis(etyléndiamín)meďnatého



V 10 ml vody sa rozpustí 8 g (0,1 mol) dusičnanu amónneho. V 32 ml 6 M roztoku etyléndiamínu (10,8 g 0,18 mol etyléndiamínu) sa rozpustí 4,4 g (0,02 mol) zásaditého uhličitanu meďnatého. Roztoky sa zmiešajú pri laboratórnej teplote a nechajú sa 2 hodiny miešať pri laboratórnej teplote. Následne sa reakčná zmes za intenzívneho miešania vleje do 500 ml acetónu a odfiltruje sa vylúčený fialovo-ružový produkt. Produkt sa premyje acetónom a nechá sa sušiť vo vákuovom exsikátore. Vzniklo 7 g (88,5%) fialového produktu. B.t. 204°C. Necitlivý na náraz 100 J. Elementárna analýza, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{CuN}_6\text{O}_6$ (hm. %): Vypočítané: C 15,82; H 3,98; N 27,67. Nájdené: C 17,10; H 5,34; N 26,73. Analýza medi, (hm. %): Vypočítané: Cu 20,92. Nájdené: Cu 18,84. DTA exo: zač 200°C, onset 253°C, max 256°C.

IČ (cm^{-1}): 3327s, 3249s, 1603s, 1376m, 1338w, 1316w, 1271w, 1086s, 1038w, 1021m, 981s, 821s, 731s, 542s.

2.5.2 Syntéza chloristanu bis(etyléndiamín)meďnatého

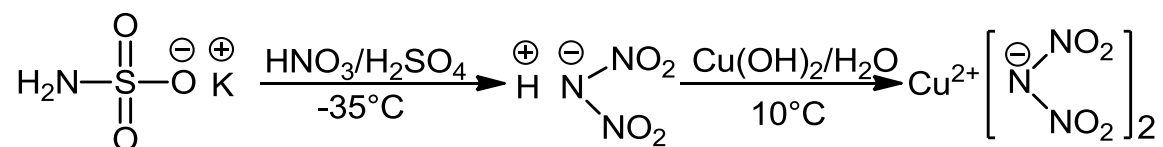


V 3 ml vody sa rozpustí 3g (0,0081 mol) hexahydrátu chloristanu meďnatého. V 3 ml vody sa rozpustilo 0,97 g (0,0162 mol) etyléndiamínu. Roztoky sa zmiešajú a nechajú sa pri laboratórnej teplote miešať 15 min, následne sa odfiltruje vylúčený komplex, 1,78g. Filtrát sa zahreje na 100°C a po 15 min sa ochladí na laboratórnu teplotu. Asi po 10 min sa začne vylučovať ďalší

produkt ktorý sa odfiltruje, 0,1g. Vzniklo 1,88 g (53,87%) modrofialového produktu. B.t. 230°C za explozívneho rozkladu. Elementárna analýza, C₄H₁₂Cl₂CuN₄O₈ (hm. %): Vypočítané: C 12,69; H 3,19; N 14,80; Cl 18,73. Nájdené: C 12,55; H 4,13; N 14,33; Cl 20,08. Analýza medi, (hm. %): Vypočítané: Cu 16,78. Nájdené: Cu 16,45. DTA endo: zač. 230°C, max 233°C; exo: zač 238°C, max 270°C. Vzorka 45 mg pri meraní DTA explodovala.

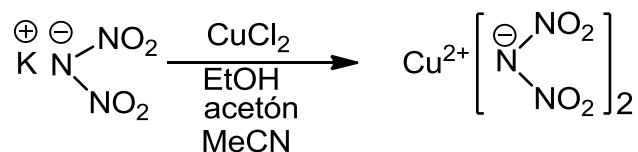
2.5.3 Syntéza dinitramidu meďnatého

Z reakčnej zmesi KDN:



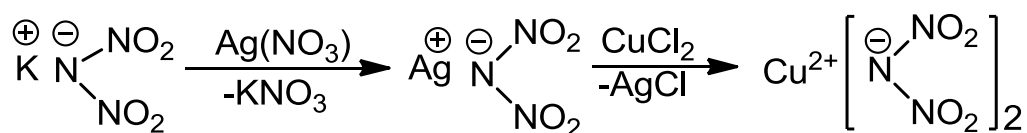
Do nitračnej zmesi pozostávajúcej z 14 ml (0,333 mol) 100% kyseliny dusičnej a 5 ml (0,093 mol) 96% kyseliny sírovej vychladenej na -30°C sa za intenzívneho miešania pridáva 6 g (0,0444 mol) jemne mletého a sušeného amidosíranu draselného. Dbá sa na to aby teplota reakčnej zmesi nestúpila pod -27°C. Po pridaní všetkého amidosíranu draselného sa reakčná zmes ešte 15 min mieša pri -30°C. Následne sa zmes pomaly naleje do 250 ml intenzívne miešanej zmesi ľadu a vody. Reakčná zmes sa potom neutralizuje 25,3 g (0,26 mol) hydroxidu meďnatého a nezreagovaný hydroxid meďnatý sa odfiltruje. Neutrálny roztok pozostávajúci z dusičnanu, síranu a dinitramidu meďnatého sa odparí pri 50°C na vákuovej rotačnej odparke. Avšak nieje možné odpariť roztok do sucha, odparok je viskózna tmavomodrá kvapalina. Pri pridaní dietyléteru (za účelom vyextrahovania dinitramidu meďnatého) viskózna kvapalina zmení skupenstvo na pevné, a za účelom ďalšej extrakcie je potrebné pevnú látku rozotrieť v trecej miske. Po rozotretí (pod vrstvou dietyléteru) sa práškovitý materiál vyextrahuje 4x50 ml dietyléteru. Extrakt v dietylétere sa odparí na vákuovej rotačnej odparke. Odparok tvorí modrá kašovitá látka ktorá vykazuje silnú kyslosť a evidentne sú prítomné hnedo sfarbené oxidy dusíka. Do druhého dňa sa látka vplyvom vzdušnej vlhkosti zmenila na modrozelený zelený roztok. FT-IR spektrum preukázalo majoritnú prítomnosť dusičnanu meďnatého.

Podvojnou záměnou z chloridu měďnatého a dinitramidu draselného



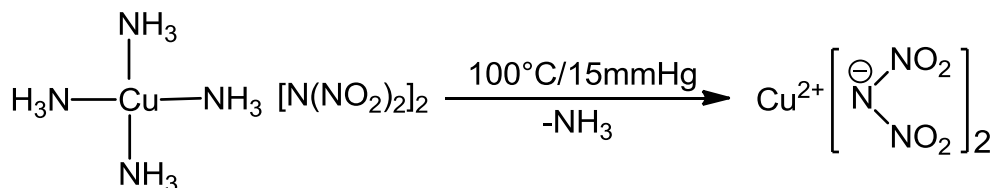
Podvojná záměna sa nepodarila zrealizovať v etanole, acetóne ani v acetonitrile. Po pridaní trietylamínu sa vylúčila svetlozelená zrazenina.

Príprava cez dinitramid strieborný



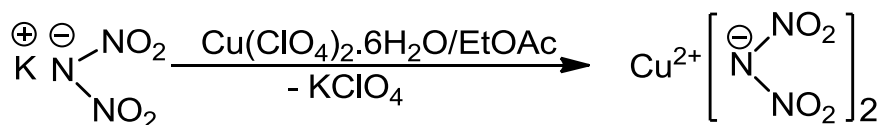
Prípravil sa vriaci roztok 5g (mol) dusičnanu strieborného v 250 ml absolútneho etanolu, a vriaci roztok 4,17 g KDN v 290 ml absolútneho etanolu. Roztoky sa zmiešali a po vychladnutí sa odfiltroval vylúčený dusičnan draselný. Takto sa pripravil etanolický roztok dinitramidu strieborného. Roztok dinitramidu strieborného sa na vákuovej rotačnej odparke zahustil na objem 60 ml. Následne sa pridal roztok 1,82g (0,0135 mol) chloridu měďnatého v 40 ml absolútneho etanolu. Zmes sa nechala 10 min miešať a odfiltroval sa vylúčený chlorid strieborný. Etanolový roztok dinitramidu draselného sa odparil v rotačnej vákuovej odparke a výsledok bol veľmi viskózna modrá kvapalina. Odparok sa vyextrahoval 25 ml dietyléteru a odfiltroval sa od malého množstva svetlomodrej látky. Následne sa odparok zahustil na 10 ml a schladil chladiacim kúpeľom suchý ľad/chloroform. Ani po 3 hodinách chladenia sa nič nevylúčilo. Následne bol roztok pri 30°C odparený vo vákuu. Vysoko viskózní modrý odparok sa začal hneď po odparení éteru spontánne rozkladať už pri laboratórnej teplote za uvoľňovania oxidov dusíka a zmenil farbu z tmavomodrej na tmavozelenú.

Príprava z dinitramidu tetraaminomeďnatého



Do vákuovej sušiarne sa vloží 105,7 mg dobre vysušeného dinitramidu tetraaminomeďnatého a zahrieva sa 15 min na 100°C. Hmotnosť po sušení 104,3 mg. Farba sa zmenila z fialovomodrej na modrú. FTIR spektrum je rovnaké ako pred zahrievaním. Zanedbateľný ubyток hmotnosti je pravdepodobne zapríčinený manipulačnými stratami pri vážení a sušení.

Príprava cez chloristan meďnatý



Do 250 ml varnej banky sa predloží 100 ml etylacetátu a suspenduje so v ňom 1 g (0,0069 mol) jemne mletého dinitramidu draselného a pridá sa 1,28 g (0,00345 mol) hexahydrátu chloristanu meďnatého. Zmes sa za intenzívneho miešania zahrieva pod refluxom 2 hodiny. Následne sa nechá vychladnúť a odfiltruje sa vylúčený chloristan draselný (detegovaný pomocou FTIR). Celkove sa vylúčilo 0,85 g ($6,135 \cdot 10^{-3}$ mol) chloristanu draselného, teoreticky sa malo vylúčiť 0,95 g ($6,856 \cdot 10^{-3}$ mol) chloristanu draselného, avšak rozpustnosť chloristanu draselného je 0,1 g v 100 g etylacetátu. Výsledný roztok dinitramidu meďnatého v etylacetáte bol v ďalších syntézach komplexov využívaný insitu, bez odparovania rozpúšťadla.

Izolácia dinitramidu meďnatého z roztoku etylacetátu:

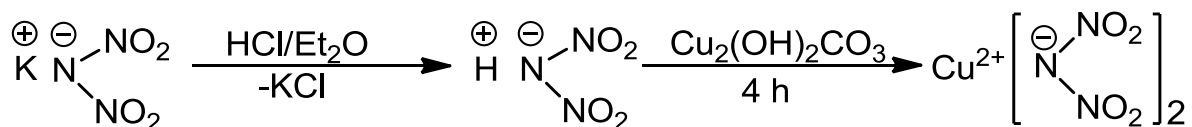
Z 33 ml roztoku dinitramidu meďnatého pripraveného predchádzajúcim spôsobom sa pri 30°C na vákuovej rotačnej odparke odparí etylacetát. Odparok ,modrá viskózna kvapalina, sa

umiestni do vákuového exsikátoru. Za krátku chvíľu po evakuácii exsikátoru sa z preparátu začnú uvoľňovať bubliny plynu, a začína kryštalizácia. Vývoj plynu neustáva ani po opätovnom zavzdušnení exsikátoru. Po 3 hodinách pod vákuom je produkt suchý. Na vzduchu mimo exsikátora okamžite nabera vzdušnú vlhkosť a rozteká sa, prakticky sa nedá navážiť a nieje možná elementárna analýza. Produkt uvoľňuje pravdepodobne oxidy dusíka, pretože už pri priblížení pH papierika dochádza ku kyslej reakcii

Rekryštalizácia dinitramidu meďnatého

Surový kryštalický produkt cca 0,2 g sa pri 50°C rozpustí v 10 ml rozpúšťadla nitrometán-benzén (3:1) a roztok sa nechá vychladnúť na laboratórnu teplotu. Najprv sa nevyučuje nič, no po 15-20 min začne z roztoku vypadávať modrý kryštalický produkt ktorý sa odfiltruje a premyje 5 ml studeného rozpúšťadla nitrometán-benzén (3:1). Následne sa vysuší pod vákuom v exsikátore. Preparát nevykazuje uvoľňovanie oxidov dusíku ako v prípade surového produktu. Suchý kryštalický produkt podľa analýzy FTIR vykazuje 98% zhodu z trihydrátom dusičnanu meďnatého.

Príprava cez kyselinu dinitramidovú:



Bez vývoja plynného bezvodého chlorovodíka.

Do 70 ml dietyléteri sa nalialo 20 ml 35 % kyseliny chlorovodíkovej a postupne sa začal pridávať mletý bezvodý síran horečnatý, a to do doby kým nepohltí väčšinu vody, čo sa prejavilo vznikom polosuchej hmoty cestovitej konzistencie (zmes bezvodého síranu horečnatého a jeho hydrátov). Následne sa éter nasýtený chlorovodíkom odlial a ešte dosušil ďalšou dávkou bezvodého síranu horečnatého. Do 50 ml bezvodého roztoku chlorovodíka v étery sa pridal 1g mletého dinitramidu draselného a pri 0°C sa zmes miešala po dobu 2 hodín. Následne sa zo zmesi odfiltrovala vylúčená biela látka (chlorid draselný), ktorá však podľa FTIR obsahovala fragmenty dinitramidu draselného, čo znamená že reakcia neprebehla kompletne.

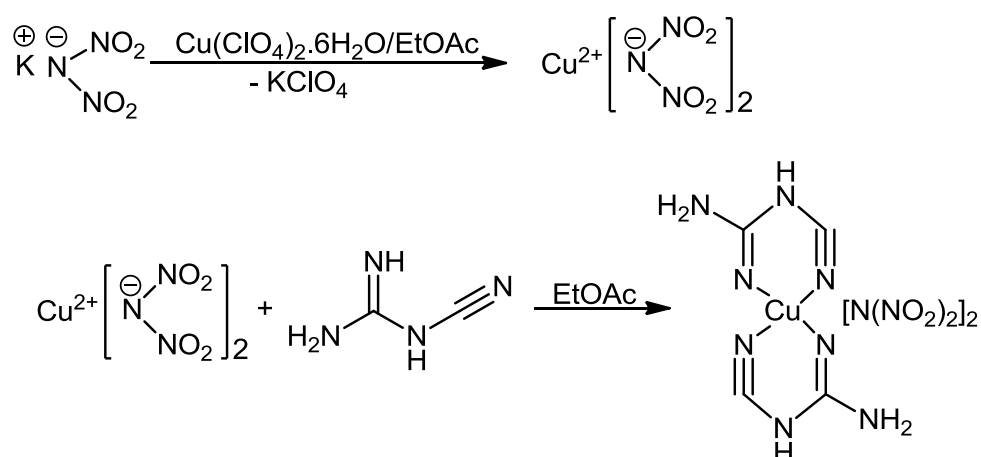
Z vývojom bezvodého chlorovodíka

V 30 ml éteru sa suspenduje 1,45 g (0,01 mol) dinitramidu draselného, suspenzia sa v ľadovom kúpeli vychladí na 0°C a za intenzívneho miešania sa zavádza do nej prúd bezvodého chlorovodíka po dobu 1,5 hodiny. Pri zavádzaní chlorovodíka dochádza k odparovaniu éteru a je potrebné ho dopĺňať. Následne sa reakčná zmes prefiltruje a filtračný koláč sa premyje 5 ml éteru. Filtračný koláč, chlorid draselný, po vysušení váži 0,63 g, teoreticky by sa malo byť 0,74 g. Analýza FTIR nepreukázala prítomnosť dinitramidových fragmentov. Filtrát sa následne zriedil éterom na 50 ml, a následne sa 6 krát odparil vo vákuu na 25 ml a 6 krát znova doplnil na 50 ml éterom. Pri odparovaní sa nevyužíval vodný kúpeľ, čo zabezpečilo že sa roztok chladil vlastným výparným teplom. Cieľom tohto postupu bolo odstrániť všetok chlorovodík z roztoku kyseliny dinitramidovej. Prítomnosť reziduálneho chlorovodíku sa kontroluje reakciou na roztok dusičnanu strieborného v acetonitrile.

Rovnako bola vyskúšaná príprava kyseliny dinitramidovej v dichlormetáne avšak konverzia dinitramidu draselného bola nulová.

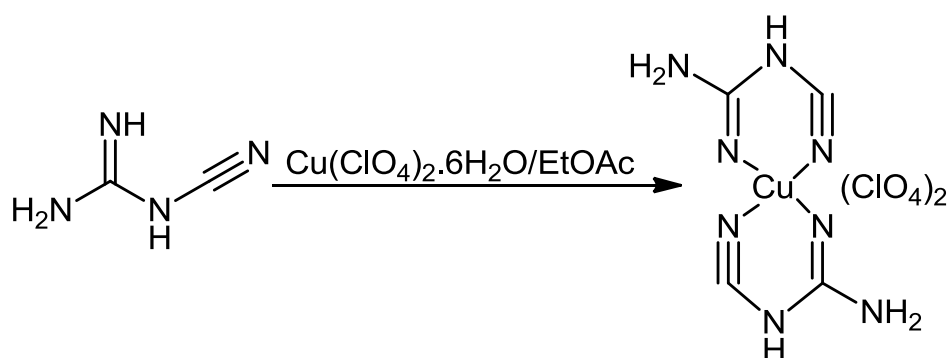
Roztok kyseliny dinitramidovej v étery nevykazujúci prítomnosť chloridových iónov sa mieša z 0,52 g (0,00235 mol) zásaditého uhličitanu meďnatého za refluxu po dobu 4 hodín. Nezreagovaný uhličitan (ktorý zmenil farby zo sivozelenej na sivú) sa odfiltroval (0,1g) a filtrát sa zahustil vo vákuu na objem 5-8 ml. Modrý viskózný roztok sa vložil do exsikátora na Petriho misku. Po 1,5 týždni roztok z časti vykryštalizoval a zmenil farbu na zelenú. Rekryštalizácia zo zmesi rozpúšťadiel nitrometán/benzén (3:1) bola neúspešná.

2.5.4 Príprava dinitramidu bis(kyanoguanidín)meďnatého



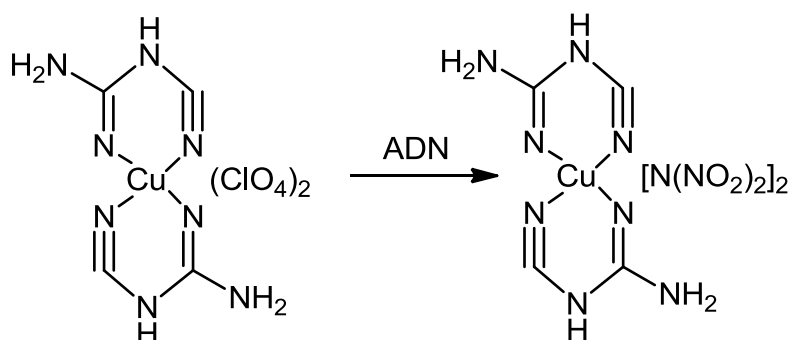
V 200 ml vriaceho etylacetátu sa rozpustí (a čiastočne suspenduje) 0,58 g (0,0069 mol) kyanoguanidínu a prikvapáva sa 100 ml etylacetátového roztoku dinitramidu meďnatého (pripraveného z 1g dinitramidu draselného). Po pridaní 33 ml roztoku dinitramidu meďnatého sa reakčná zmes ochladila na laboratórnu teplotu a odfiltroval sa zelený produkt. Filtrát bol bezfarebný. Odobrala sa vzorka 30 mg a zbytok sa suspendoval v reakčnej zmesi, a pokračovalo sa v zahrievaní a pridávaní roztoku dinitramidu meďnatého. Po pridaní celého množstva roztoku dinitramidu meďnatého bol roztok stále bezfarebný. Pri pridávaní bez zapnutého miešania nebola viditeľná žiadna tvorba zrazeniny. Následne sa reakčná zmes ešte zahrievala a miešala 10 min a potom sa ochladila na laboratórnu teplotu a odfiltroval sa tmavozelený komplex ktorý sa následne vysušil vo vákuovom exsikátore. Produkt je hyroskopický. Výtazok 680 mg . Spektrum FTIR produktu po 1/3 reakcie bolo rovnaké produktu po pridaní celého množstva dinitramidu meďnatého. Taktiež sa FTIR spektrum nezmenilo ani po extrakcii produktu z 60 ml acetonitrilu po dobu 30 min. Produkt sa okamžite rozkladá vodou za vzniku bezfarebného roztoku ktorý sa po pár minútach zakalí bielou farbou. Elementárna analýza, $C_4H_6CuN_{14}O_8$ (hm. %): Vypočítané: C 10,83; H 1,82; N 44,19. Nájdené: C 17,87; H 2,92; N 46,48. Analýza medi, (hm. %): Vypočítané: Cu 14,32. Nájdené: Cu 10,78. IČ (cm^{-1}): 3329m, 3170m, 2237m, 2192m, 1674m, 1646m, 1550w, 1384m, 1337w, 1294m, 1102m, 922m, 660m, 542w, 475w.

Príprava dinitramidu bis(kyanoguanidín)meďnatého cez chloristan bis(kyanoguanidín) meďnatý



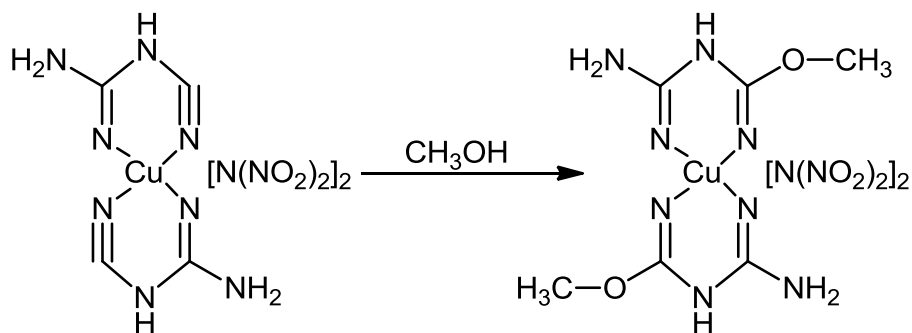
Do vriaceho roztoku 0,454 g (0,0054 mol) kyanoguanidínu v 175 ml etylacetátu sa po kvapkách pridáva 1g (0,0027 mol) hexahydrátu chloristanu meďnatého v 25 ml etylacetátu. Po pridaní

celého množstva roztoku chloristanu meďnatého sa zmes ešte 30 min zahrieva a následne sa ochladí na laboratórnu teplotu. Vylúčená svetlomodrá zlúčenina sa odfiltruje a premyje 20 ml etylacetátu. Následne sa dá sušiť do exsikátora, výťažok 0,98 g (84,5%). Komplexný chloristan reaguje z acetónom, acetonitrilom, etanolom, metanolom, dimetylformamidom, vodou za vzniku zelených až zelenomodrých roztokov a vývoja plynu. V nitrometáne a benzéne sa nerozpúšťa. V etylacetáte sa rozpúšťa len veľmi málo. V etylacetátovom roztoku dinitramidu amónneho sa rozpúšťa rýchlo a bezo zbytku.



V 20 ml etylacetátu sa rozpustí 115 mg ($9,293 \cdot 10^{-4}$ mol) dinitramidu amónneho a pridá sa 200 mg ($4,646 \cdot 10^{-4}$ mol) chloristanu bis(kyanoguanidín) meďnatého ktorý sa okamžite bezo zbytku rozpustí. Po pár sekundách sa začne vylučovať z roztoku svetlozelená zrazenina ktorá sa odfiltruje. Filtrát má sýto zelenú farbu. Svetlozelenú zrazeninu, pravdepodobne zmes dinitramidu bis(kyanoguanidín) meďnatého a chloristanu amónneho, sa nepodarilo rozdeliť frakčnou kryštalizáciou z etylacetátu ani z acetónu.

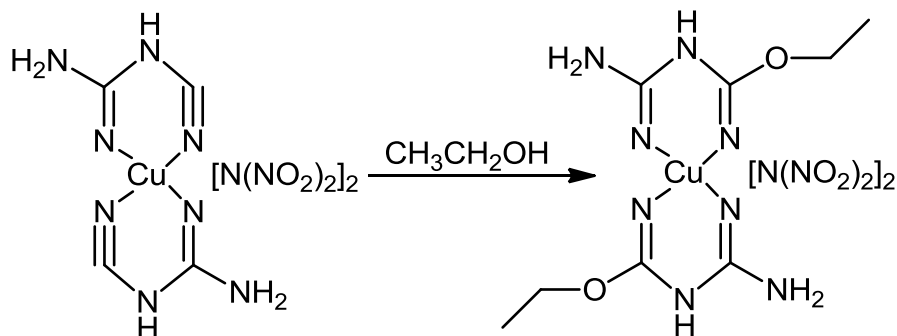
2.5.5 Príprava dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny) meďnatého



Do 100 ml Erlenmayerovej banky vybavenej magnetickým miešadlom a spätným chladičom sa predloží 50 ml metanolu a rozpustí sa v ňom 116 mg ($2,615 \cdot 10^{-4}$ mol) dinitramidu bis(kyanoguanidín) meďnatého. K rozpusteniu dôjde prakticky okamžite, za vzniku transparentného roztoku zo zeleným odtieňom. Po 30 minútach zahrievania sa farba reakčnej zmesi zmení na modrozelenú, po 1,5 hodine na modrú a po 2 hodinách sa začne vylučovať jemná fialová zrazenina. Po 3 hodinách sa ukončí zahrievanie a reakčná zmes sa ochladí na laboratórnu teplotu. Fialový komplex sa odfiltruje a dá sušiť do vákuového exsikátora. Produkt je lepkavý aj po 2 hodinách sušenia pod vákuom. Vzniklo 56 mg (42%) fialového lepkavého produktu. Elementárna analýza, $C_6H_{12}CuN_{14}O_{10}$ (hm. %): Vypočítané: C 14,19; H 3,18; N 38,63. Nájdene: C 16,62; H 3,83; N 32,92.

IČ (cm^{-1}): 3352m, 3180m, 1692m, 1662w, 1556m, 1509m, 1396w, 1293w, 1208w, 1125m, 1054m, 942m, 732m, 517w, 470w.

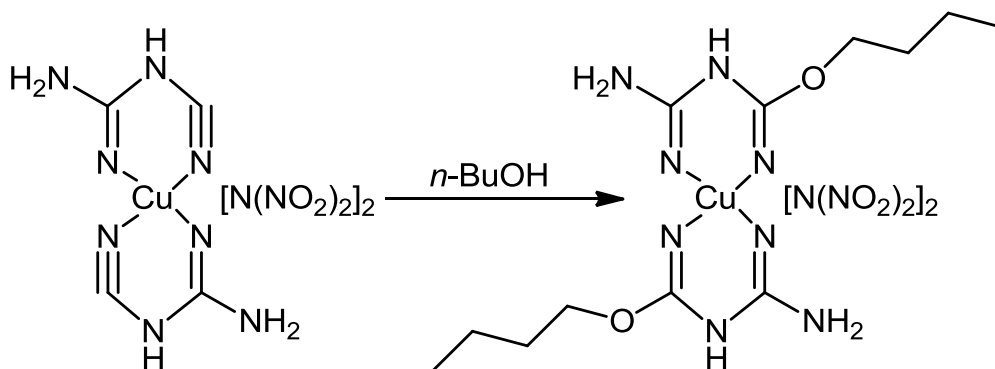
2.5.6 Príprava dinitramidu bis(1-amidino-2-etyl-izomočoviny) meďnatého



Do 100 ml Erlenmayerovej banky vybavenej magnetickým miešadlom a spätným chladičom sa predloží 40 ml etanolu a rozpustí sa v ňom 162 mg ($3,652 \cdot 10^{-4}$ mol) dinitramidu bis(kyanoguanidín) meďnatého. Rozpúšťanie trvá dlhšie ako v prípade metanolu. Roztok má zelenomodrú farbu, po 15 minútach zahrievania pod refluxom je roztok kompletne modrý a po 30 minútach sa začal vylučovať ružový komplex. Po 4 hodinách zahrievania pod refluxom sa reakčná zmes ochladí na laboratórnu teplotu a odfiltruje sa vylúčená zrazenina, ktorá sa premyje etanolom, filtrát má slabomodrý odtieň. Výťažok 100 mg, tj 52,35%. Elementárna analýza,

$C_8H_{16}CuN_{14}O_{10}$ (hm. %): Vypočítané: C 16,11; H 3,48; N 37,59. Nájdené: C 21,33; H 4,44; N 30,71.

2.5.7 Príprava dinitramidu bis(1-amidino-2-n-butyl-izomočoviny) meďnatého



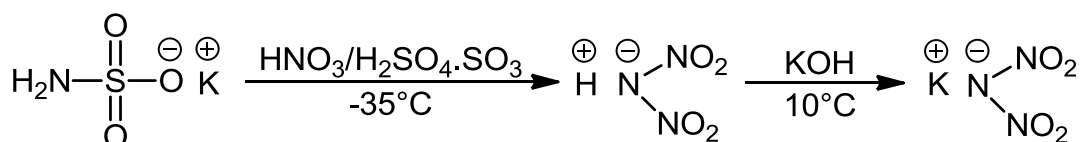
Do 100 ml Erlenmayerovej banky vybavenej magnetickým miešadlom a spätným chladičom sa predloží 40 ml *n*-butanolu a rozpustí sa v ňom 55 mg ($1,24 \cdot 10^{-4}$ mol) dinitramidu bis(kyanoguanidín) meďnatého. Pri laboratórnej teplote sa rozpustila iba časť komplexu, pri teplote 35-40°C sa rozpustil celý podiel dinitramidu bis(kyanoguanidín) meďnatého za vzniku svetlozeleného roztoku. Po 20 minútach zahrievania pod refluxom sa farba zmesi kompletne zmení na modrú. Po 3,5 hodine zahrievania pod refluxom sa zmes ochladí na laboratórnu teplotu a odfiltruje sa ružový komplex, filtrát má fialovú farbu. Vzniklo 28 mg (39,1%) ružového produktu. Elementárna analýza, $C_{12}H_{24}CuN_{14}O_{10}$ (hm. %): Vypočítané: C 24,51; H 4,11; N 33,35. Nájdené: C 27,91; H 6,1; N 24,31.

3 Výsledky a diskusia

3.1 Východzie dinitramidy ADN, KDN a dinitramid meďnatý

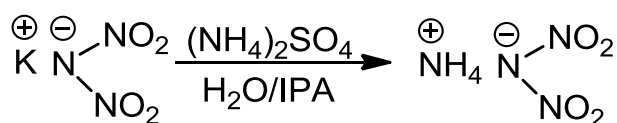
Východzie dinitramidy (ADN; KDN) boli pripravené z močoviny alebo amidosíranu draselného. Pri syntéze dinitramidu draselného z močoviny (pozostávajúcej z 3 krokov) došlo hneď k niekoľkým realizačným problémom. A to že pri syntéze *N,N'*-dinitromočoviny z močoviny a kyseliny dusičnej v zmesi s kyselinou sírovou nedošlo k vylúčeniu *N,N'*-dinitromočoviny. Ďalší problém vznikol priamym dôsledkom prvého, a to že nitramid nebolo možné selektívne vyextrahovať do etylacetátu, resp. po extrakcii a vymytí zbytkovej kyslosti bola extrakcia veľmi stratová. Medziprodukt (nitramid) je nestabilná látka a pri 20°C sa rozkladá do pár dní. Nitrácia nitramidu bola spojená s veľmi viskóznou reakčnou zmesou a obťažným udržiavaním pomerne úzkeho intervalu teplôt.

Príprava dinitramidu draselného z amidosíranu draselného bola po realizačnej stránke oveľa jednoduchšia. Východzí amidosíran draselný bol pripravený neutralizáciou kyseliny amidosírovej z hydroxidom draselným. Reakčná zmes bola viskózna no teplota nemusela dosahovať tak presný interval ako pri syntéze z močoviny. Reakčná rovnica nitrácie amidosíranu draselného je na Obrázku 19. Nevýhodou tejto metódy je odparovanie veľkého množstva vody a extrakcia značného množstva odpadku do acetónu.



Obrázok 19 Nitrácia amidosíranu draselného

Pri príprave ADN z KDN bol použitý koncentrovaný vodný roztok KDN a síranu amónneho. Roztoky sa pri zvýšenej teplote zmiešali, pridaním izopropylalkoholu sa vylúčil síran draselný ktorý sa odfiltroval. Reakcia je na Obrázku 20. Odparením filtrátu sa získal ADN vo výťažku 77-85 %.



Obrázok 20 Podvojná záměna dinitramidu draselného na dinitramid amónny

Najvyššie výtazky dinitramidu draselného, 16%, poskytla nitrácia amidosíranu draselného nitračnou zmesou pozostávajúcou z olea a koncentrovanej kyseliny dusičnej, pri zväčšení objemu reakčnej zmesi na 1 mol sa výtazok zvýšil na 26%. Ostatné metódy poskytli výtazky menšie ako 5 %.

Dinitramid meďnatý

V práci bolo vykonaných niekoľko pokusov o syntézu dinitramidu meďnatého, ani jedna však nedosiahla požadovaný výsledok. Podvojná záměna chloridu meďnatého a KDN neprebehla v acetóne, etanole ani acetonitrile. Ďalším pokusom bola neutralizácia reakčnej zmesi obsahujúcej kyselinu dinitramidovú (kyselinu dusičnú, kyselinu sírovú) z hydroxidom meďnatým. Z vodného roztoku dinitramidu meďnatého, síranu meďnatého a dusičnanu meďnatého sa nepodarilo vyextrahovať dinitramid meďnatý. Po odparení vody a vyextrahovaní odparku éterom bola získaná zlúčenina modrej farby, avšak podľa FTIR nešlo o dinitramid meďnatý.

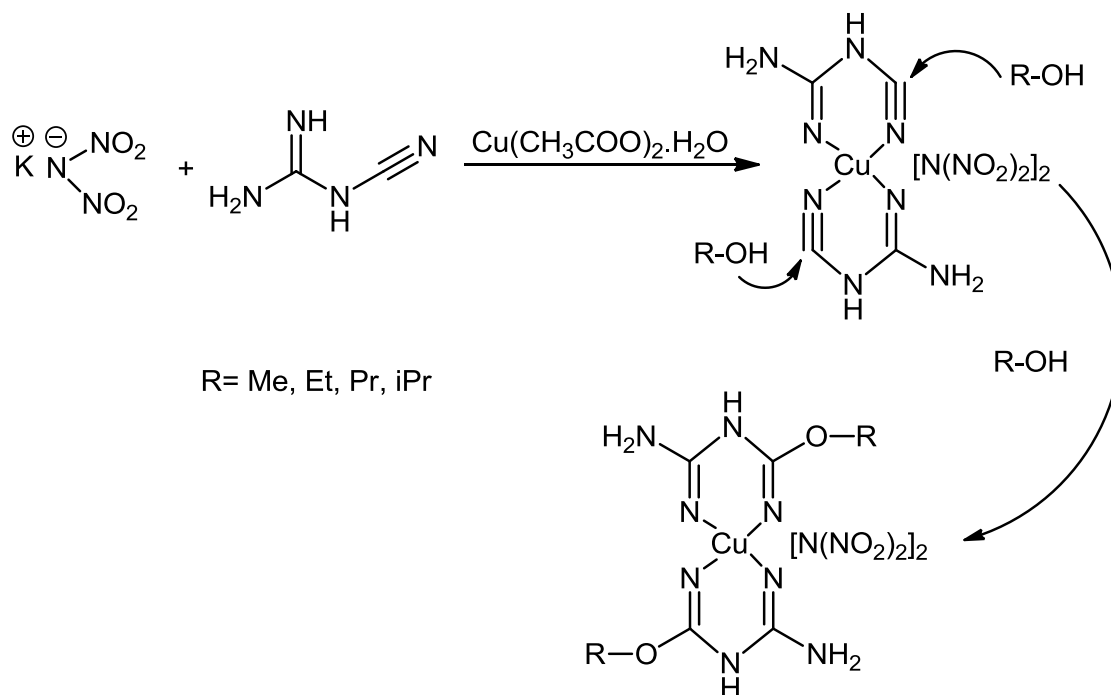
Ďalším pokusom bola reprodukcia metódy použitej v literatúre (Luk'yanov, 1994), kde sa najprv pripravil roztok dinitramidu strieborného v etanole, do ktorého sa pridal roztok chloridu meďnatého v etanole. Po odfiltrovaní vyzrážaného nerozpustného chloridu strieborného sa filtrát odparil a odparok sa vyextrahoval éterom. Po odparení éteru ostala veľmi viskózna zelená kvapalina. Získať kryštalický dinitramid meďnatý sa nepodarilo ani po ochladení koncentrovaného éterického roztoku z chladiacim kúpeľom chloroform/suchý ľad.

Ďalším návrhom je nahradiť octan meďnatý, ktorý slúžil na in-situ prípravu dinitramidu meďnatého v reakčnej zmesi, chloristanom meďnatým.

Pri použití podvojnej záměny chloristanového aniontu za dinitramidový aniont v etylacetáte vyzerala reakcia veľmi nádejne, najmä preto že sa z reakčnej zmesi vylúčil vedľajší produkt podvojnej záměny, chloristan draselný, a to vo výtazku 90 %. Avšak izolácia čistého dinitramidu meďnatého skončila aj po niekoľkých pokusoch rozkladom presýteného roztoku, ktorý vykazoval vysokú kyslosť.

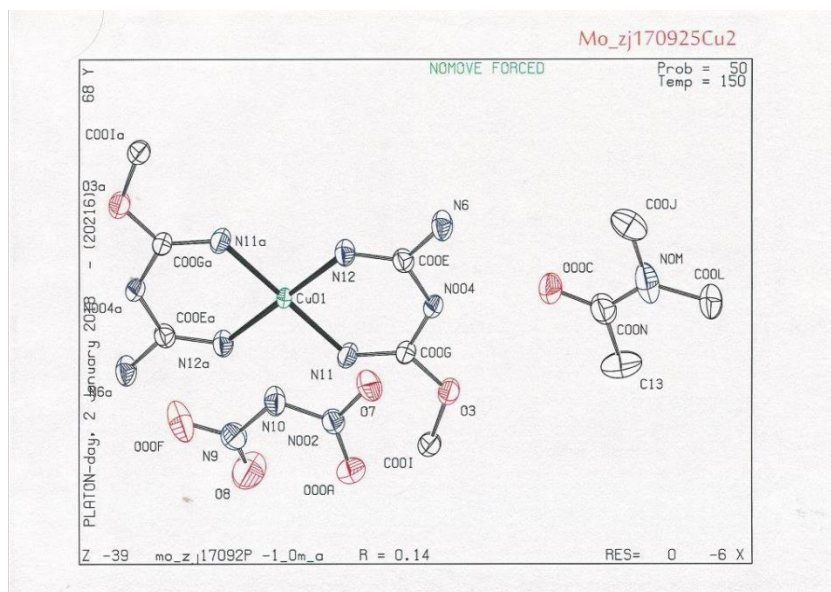
Taktiež bola realizovaná priamočiara cesta syntézy dinitramidu meďnatého, z bezvodnej kyseliny dinitramidovej v étery a zásaditého uhličitanu meďnatého. K rozpusteniu uhličitanu v majoritnej časti došlo, avšak kryštalický dinitramid meďnatý sa z viskózneho odparku izolovať nepodarilo.

Prípravy dinitramidov bis(1-amidino-2-alkyl-izomočovina)meďnatých a pokusy o prípravu dinitramidových komplexov substituovaných biguanidov:



Obrázok 21 Schéma prípravy dinitramidov bis(1-amidino-2-metylizomočovina)meďnatých

Komplexná zlúčenina dinitramid bis(1-amidino-2-metylizomočoviny)meďnatý (produkt rovnice na Obrázku 21, R=Me) bola pripravená reakciou metanolového roztoku kyanoguanidínu z vriacim roztokom KDN a octanom meďnatým (postup 2.4.1 až 2.4.6). Reakcia taktiež prebieha z prakticky rovnakým výťažkom pri použití ekvimolárneho množstva ADN namiesto KDN. Elementárna analýza a obsah medi zodpovedá skôr surovému produktu. Každopádne štruktúra látky bola v minulosti potvrdená rentgenovou štruktúrnou analýzou monokryštálu. Kryštalizáciou dinitramidu bis(1-amidino-2-metylizomočoviny) meďnatého z *N,N*-dimetylacetamidu vzniká kryštál vhodný na röntgenovú štruktúrnú analýzu, pričom v tomto prípade kryštalizuje z molekulou rozpúšťadla ako je viditeľné na Obrázku 22 (Jalový 2017).



Obrázok 22 Štruktúra kokryštálu dinitramidu (bis(1-amidino-2-metyl-izomočoviny)med'natého s dimetylacetamidom zistená pomocou rentgenovej štruktúrnej analýzy monokryštálu (Jalový, 2017)

Prítomnosť $N(NO_2)_2$ skupiny na infračervenom spektre je viditeľná podľa pásov 1166 cm^{-1} a 1014 cm^{-1} .

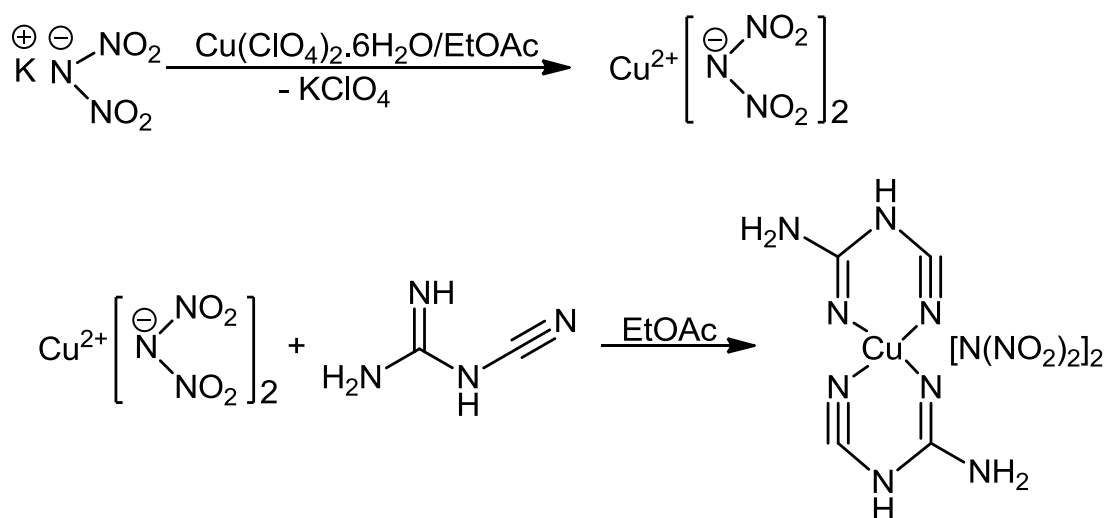
Reakciou dinitramidu draselného a octanu med'natého s kyanoguanidínom v prostredí vyšších alkoholov (etanol, n-propanol, izopropylalkohol) vznikal fialový produkt len v prípade etanolu, ale výsledky elementárnej analýzy a analýzy obsahu medi nezodpovedali vypočítaným hodnotám. V prostredí n-propanolu a izopropylalkoholu sa vylúčil iba nezreagovaný dinitramid draselný.

Z výsledkov vyplýva, že z žiadanych dinitramidov bis(1-amidino-2-alkyl-izomočovina) med'natých vzniká zodpovedajúci produkt len v prípade metyl derivátu.

Taktiež žiadne pevné fialové produkty neposkytlo použitie amínov (izobutylamínu, allylamínu). Cieľom bolo pripraviť dinitramidové komplexy substituovaných biguanidov. Pri týchto amínoch nedošlo ani k zmene farby reakčnej zmesi na fialovú, takže pravdepodobne k žiadnej reakcii nedošlo.

Taktiež bol pripravovaný dinitramid bis(kyanoguanidín) med'natý reakciou chloristanu med'natého, dinitramidu draselného a kyanoguanidínu v etylacetáte, ako predpokladaný medziprodukt dinitramidov bis(1-amidino-2-alkyl-izomočovina) med'natých. Etylacetát sa neaduje na trojitú väzbu v kyanoguanidíne a analogicky bol pripravený dusičnan bis

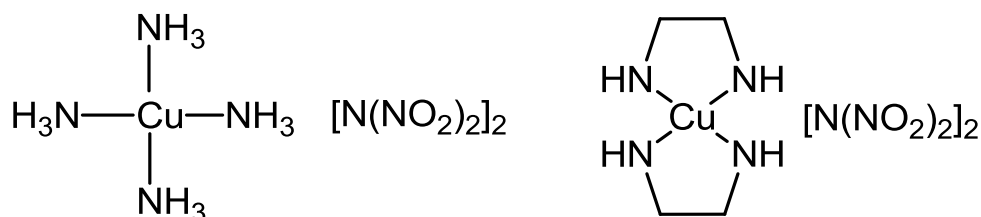
(kvanoguanidin)meďnatý (Jalový 2012). Reakčná schéma je uvedená na Obrázku 23. Vznikali zelené produkty, rovnako ako v prípade dusičnanu bis(kvanoguanidin) meďnatého, ale elementárna analýza nezodpovedala vypočítaným hodnotám. V infračervenom spektre produktov sa však vyskytovali pásy okolo 2190 cm^{-1} , čo poukazuje na prítomnosť $\text{C}\equiv\text{N}$ skupiny. Reakciou týchto produktov z alkoholmi vznikali produkty fialovej farby, čiastočne lepkavé, ktorých elementárne analýzy nezodpovedali predpokladaným dinitramidom bis (1-amidino-2-alkyl-izomočovina) meďnatých.



Obrázok 23 Príprava medziprojektu dinitramidu bis(kvanoguanidin)meďnatého

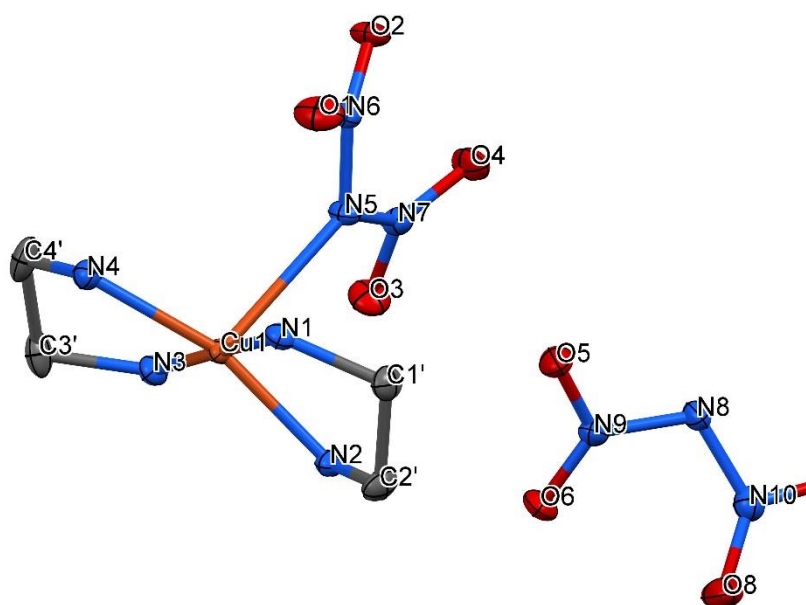
Z uvedených výsledkov vyplýva, že príprava dinitramidových analógov dusičnanov bis (1-amidino-2-metylizomočoviny) meďnatých je úspešná len v prípade najjednoduchšieho derivátu dinitramidu bis (1-amidino-2-metylizomočoviny) meďnatého.

V prípade dinitramidu tetraamminmeďnatého a dinitramidu bis(etyléndiamin)meďnatého sa podarilo pripraviť tieto komplexné zlúčeniny (postupy 2.4.7 až 2.4.8 v praktickej časti). Štruktúrny vzorec zlúčenín je uvedený na Obrázku 24.



Obrázok 24 Štruktúrne vzorce dinitramidu tetraamminmeďnatého a dinitramidu bis(etyléndiamin)meďnatého

Dinitramid tetraamminmed'natý vzniká vo vodnom prostredí reakciou síranu med'natého, dinitramidu amónneho a amoniaku vo výťažku 70%. Dinitramid bis(etyléndiamin)med'natý vzniká reakciou dinitramidu amonneho z vodným roztokom etyléndiaminu a zásaditým uhličitanom med'natým vo výťažku 68%. Štruktúra dinitramidu bis(etyléndiamin)med'natého bola preukázaná rentgenovou štruktúrnou analýzou monokryštálu, Obrázok 25. Monokryštál bol získaný kryštalizáciou produktu z 25% vodného roztoku amoniaku (príprava 2.4.8). Oproti údajom v literatúre má etyléndiamin kordinačné číslo dva, namiesto uvádzaných tri (Varand, 1999), čo potvrdila nie len rentgenová štruktúrna analýza, ale aj výsledky elementárnej analýzy a analýzy obsahu medi.



Obrázok 25 Štruktúra kryštálu dinitramidu bis(etyléndiamin)med'natého zistená pomocou rentgenovej štruktúrnej analýzy monokryštálu (Růžička, 2019)

3.2 Hustota a zlučovacie teplá med'natých komplexov

Z fyzikálnych vlastností potrebných k výpočtom výbušinárskych parametrov boli stanovované hustoty a spalné teplá, z ktorých boli vypočítané zlučovacie teplá.

Hustoty stanovené pomocou héliového pyknometru sú uvedené v Tabuľke 1. Pre porovnanie boli stanovené aj hustoty analogických dusičnanových a chloristanových komplexov.

Tabuľka 1 Hustoty charakterizovaných látok

Mol. hm. [g.mol ⁻¹]	Látka	Hustota [g.cm ⁻³]
343,74	Dinitramid tetraamminmeďnatý	1,93
255,71	Dusičnan tetraamminmeďnatý	1,89
330,60	Chloristan tetraamminmeďnatý	2,06
391,75	Dinitramid bis(etyléndiamín)meďnatý	1,82
303,72	Dusičnan bis(etyléndiamín)meďnatý	1,71
378,61	Chloristan bis(etyléndiamín)meďnatý	1,91
503,79	Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý	1,83
415,77	Dusičnan bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý	1,81 (Jalový, 2012)

Z pripravovaných komplexov mal najvyššiu hustotu dinitramid tetraamminmeďnatý, porovnateľne vysokú hustotu mal chloristan tetraamminmeďnatý. Hustoty zmeraných látok sú uvedené v Tabuľke 1. V analogických radách má najvyššiu hustotu chloristan, potom dinitramid a napokon dusičnan.

Tabuľka 2 Spalné teplá charakterizovaných látok

Mol. hm. [g.mol ⁻¹]	Látka	Spalné teplo [kJ.mol ⁻¹]
343,74	Dinitramid tetraamminmeďnatý	1599,52
255,71	Dusičnan tetraamminmeďnatý	958 (Künzel, 2015)
330,60	Chloristan tetraamminmeďnatý	1474 (Künzel, 2015)
391,75	Dinitramid bis(etyléndiamín)meďnatý	3712,37
303,72	Dusičnan bis(etyléndiamín)meďnatý	1125,25
378,61	Chloristan bis(etyléndiamín)meďnatý	-
503,79	Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý	4855,44

Najvyššie spalné teplo z charakterizovaných komplexov má dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý. Z tetraamminmeďnatých komplexov má najvyššie spalné teplo dinitramid tetraamminmeďnatý, a najnižšie dusičnan tetraamminmeďnatý. Spalné teplá charakterizovaných komplexných zlúčenín sú uvedené v Tabuľke 2.

Tabuľka 3 Zlučovacie teplá charakterizovaných látok

Mol. hm. [g.mol ⁻¹]	Látka	Zlučovacie teplo [kJ.mol ⁻¹]	Zlučovacie teplo [kJ.kg ⁻¹]
343,74	Dinitramid tetraamminmed'natý	-272,46	-792,63
255,71	Dusičnan tetraamminmed'natý	-913 (Künzel, 2015)	-3570,45
330,60	Chloristan tetraamminmed'natý	-354 (Künzel, 2015)	-1070
391,75	Dinitramid bis(etyléndiamín)med'natý	-305,27	-779,24
303,72	Dusičnan bis(etyléndiamín)med'natý	-628,02*	-2067,76
378,61	Chloristan bis(etyléndiamín)med'natý	-1262*	-3333,25
503,79	Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) med'natý	-622,46	-1235,55
415,77	Dusičnan bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) med'natý	-960 (Jalový, 2012)	-2308,97

- * ICT database of thermochemical values 2004

Z hodnôt spalných tepiel charakterizovaných zlúčenín boli vypočítané zlučovacie teplá týchto zlúčenín. Hodnoty sú zhrnuté v Tabuľke 3. Z analogických radov tetraamminmed'natých komplexov má najvyššiu hodnotu zlučovacieho tepla dinitramid tetraamminmed'natý, po ňom nasleduje chloristan a napokon dusičnan, a to v kJ.mol⁻¹ aj kJ.kg⁻¹. Z bis(etyléndiamín)med'natých komplexov má najvyššiu hodnotu zlučovacieho tepla dinitramid, po ňom nasleduje dusičnan a najnižšiu hodnotu má chloristan, a to v kJ.mol⁻¹ aj kJ.kg⁻¹. Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) med'natý má väčšie zlučovacie teplo ako analogický dusičnan, a to v kJ.mol⁻¹ aj kJ.kg⁻¹.

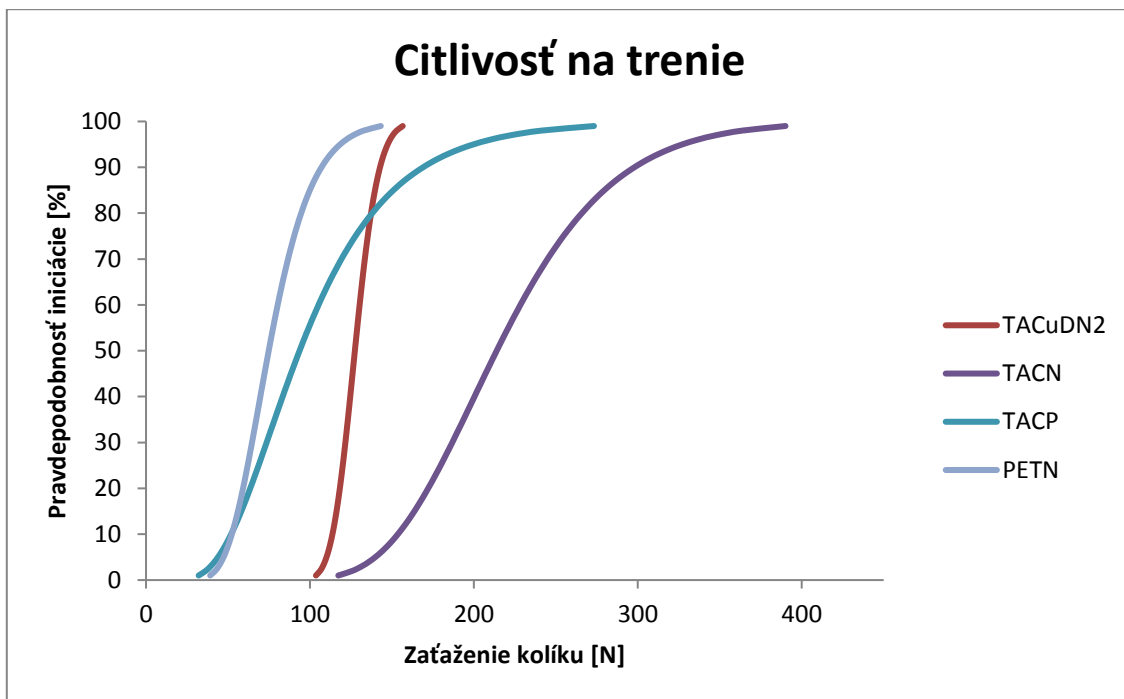
3.3 Citlivosť na trenie

Z rady tetraamminmed'natých komplexov je na trenie najviac citlivý chloristan, nasleduje dinitramid a najmenej citlivý je dusičnan. Citlivostné krivky sú uvedené na Obrázku 26. Z grafu vyplýva je žiadna z týchto zlúčenín nieje citlivejšia na trenie ako pentrit.

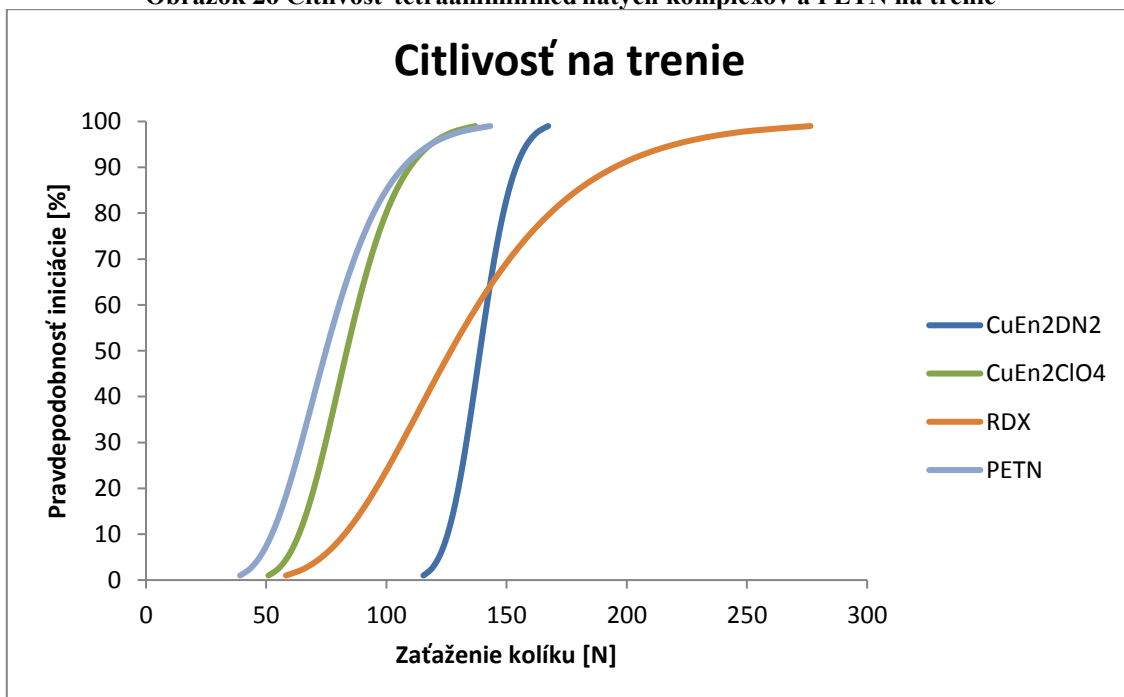
Tabuľka 4 Citlivosť na trenie pre charakterizované látky

Mol. hm. [g.mol ⁻¹]	Látka	Sila ₅₀ [N]
343,74	Dinitramid tetraamminmed'natý	127
255,71	Dusičnan tetraamminmed'natý	214 (Künzel, 2015)
330,60	Chloristan tetraamminmed'natý	94 (Künzel, 2015)
391,75	Dinitramid bis(etyléndiamín)med'natý	139
303,72	Dusičnan bis(etyléndiamín)med'natý	>360
378,61	Chloristan bis(etyléndiamín)med'natý	84
503,79	Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) med'natý	>360

Zo skupiny bis(etyléndiamín)meďnatých komplexov je na trenie najcitlivejší chloristan, po ňom nasleduje dinitramid. Dusičnan je necitlivý na trenie. Z grafu na Obrázku 27 je možné porovnať citlivosť komplexov z pentritom a hexogénom.



Obrázok 26 Citlivosť tetraamminmeďnatých komplexov a PETN na trenie



Obrázok 27 Citlivosť bis(etyléndiamín)meďnatých komplexov a PETN na trenie

Citlivosť na trenie pre všetky charakterizované komplexy je uvedená v Tabuľke 4. Z tabuľky je zrejmé že dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý a dusičnan bis(etyléndiamín)meďnatý sú necitlivé na trenie. Najcitlivejší je chloristan bis(etyléndiamín)meďnatý.

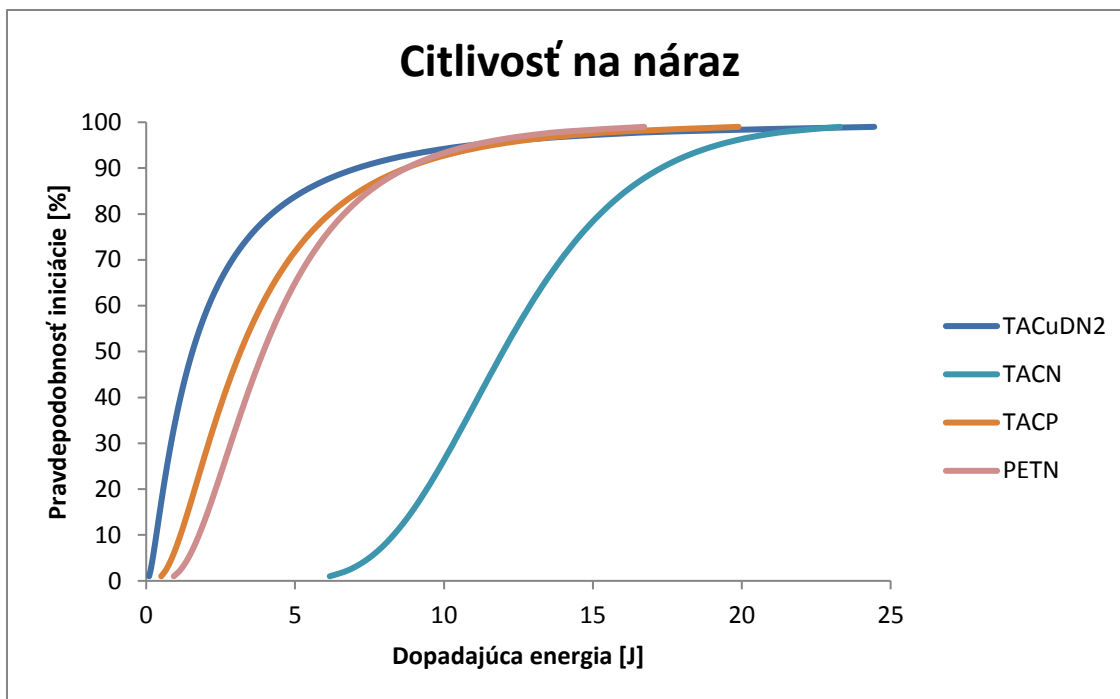
3.4 Citlivosť na náraz

Z rady tetraamminmeďnatých komplexov je na náraz najcitlivejší dinitramid, potom nasleduje chloristan a najmenej citlivý dusičnan. Z grafu citlivostných kriviek na Obrázku 28 je zrejmé že dinitramid a chloristan sú citlivejšie na náraz ako pentrit.

Tabuľka 5 Citlivosť na náraz pre charakterizované látky

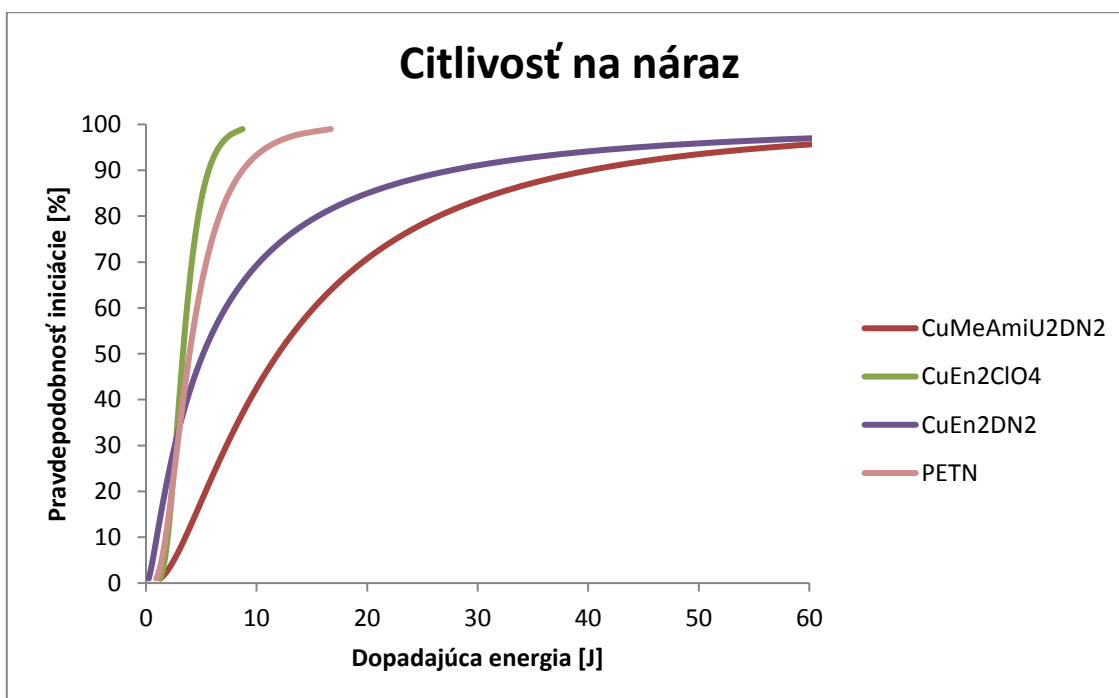
Mol. hm. [g.mol ⁻¹]	Látka	Energiaso [J]
343,74	Dinitramid tetraamminmeďnatý	1,55
255,71	Dusičnan tetraamminmeďnatý	11,98 (Künzel, 2015)
330,60	Chloristan tetraamminmeďnatý	3,17 (Künzel, 2015)
391,75	Dinitramid bis(etyléndiamín)meďnatý	5,17
303,72	Dusičnan bis(etyléndiamín)meďnatý	>98,1
378,61	Chloristan bis(etyléndiamín)meďnatý	3,34
503,79	Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý	11,95

Zo skupiny bis(etyléndiamín)meďnatých komplexov je na náraz najcitlivejší chloristan, potom nasleduje dinitramid, a úplne necitlivý dusičnan. Z grafu na Obrázku 29 vyplýva že citlivejší ako pentrit je len chloristan, ale aj citlivosť dinitramidu je nepatrne nižšia ako pentritu.



Obrázok 28 Citlivosť tetraamminmed'natých komplexov a PETN na náraz

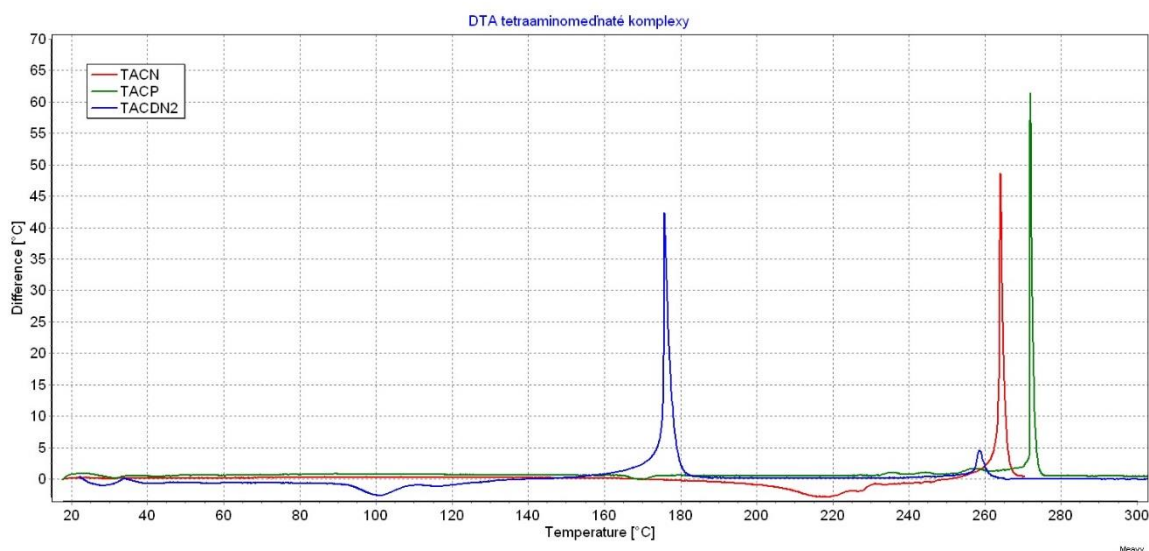
Citlivosť na náraz pre všetky charakterizované komplexy je uvedená v Tabuľke 5. Z uvedených hodnôt je najviac prekvapivá citlivosť dinitramidu tetraamminmed'natého na náraz, ktorá je 2x vyššia ako u chloristanu tetraamminmed'natého.



Obrázok 29 Citlivosť bis(etyléndiamin)med'natých komplexov a PETN na náraz

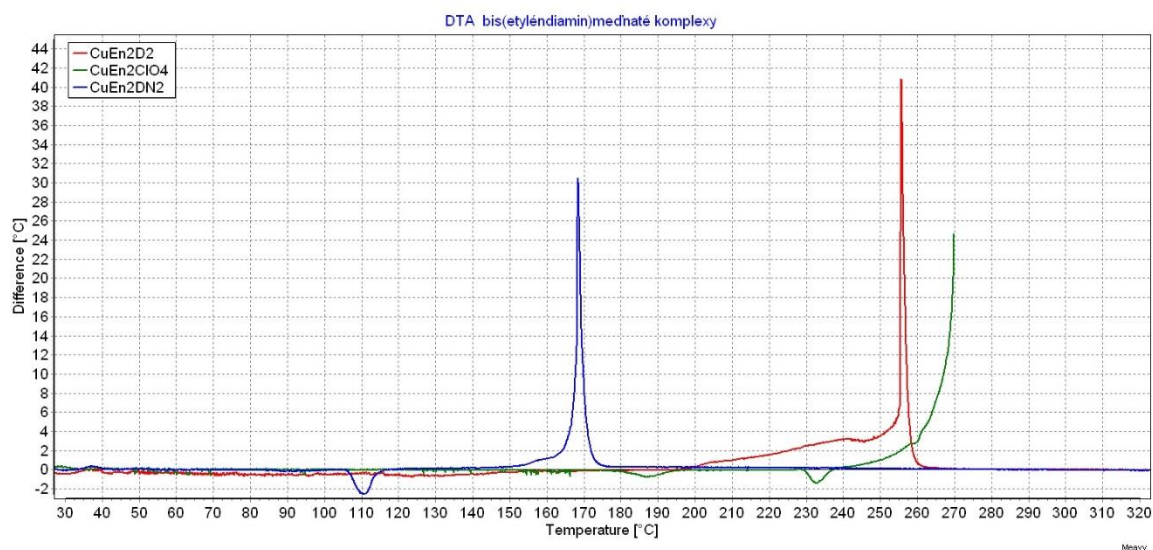
3.5 Diferenčná termická analýza komplexov

Pomocou DTA boli stanovené hodnoty rozkladu, na Obrázku 30 je multigraf tetraamminmed'natých komplexov. Z grafu vyplýva že komplexy z dinitramidovým aniontom majú najnižšiu tepelnú stabilitu, potom nasledujú komplexy z dusičnanovým aniontom a najstabilnejšie sú komplexy z chloristanovým aniontom.



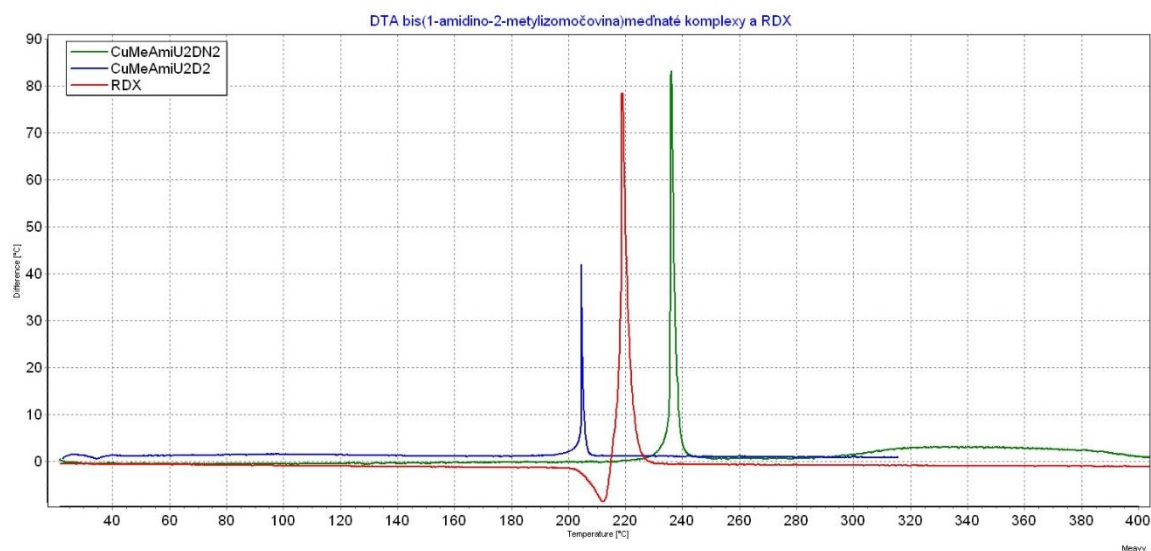
Obrázok 30 DTA multigraf tetraamminmed'natých komplexov

Priebeh tepelných rozkladov bis(etyléndiamín)med'natých komplexov sú uvedené na Obrázku 31. Analogická rada tepelnej stability (dinitramid, dusičnan, chloristan) je podobná ako v prípade tetraamminmed'natých komplexov. Pri chloristane bis(etyléndiamín)med'natom došlo na DTA prístroji pri navážke 50 mg k výbuchu.



Obrázok 31 DTA multigraf bis(etyléndiamin)meďnatých komplexov

Na Obrázku 32 je uvedený multigraf tepelného rozkladu bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatých komplexov a hexogénu. Tepelná stabilita dinitramidu bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatého je nižšia ako v prípade dusičnanového analógu, ktorý je mierne stabilnejší ako hexogén.



Obrázok 32 DTA multigraf bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatých komplexov a RDX

4 Závěry a směry d'álšieho postupu

Vhodné zdroje dinitramidu pre komplexné zlúčeniny sú dinitramid draselný alebo dinitramid amónny. Ich vhodná príprava spočíva v nitrácii amidosíranu draselného kyselinou dusičnou a oleom pri -35°C a následnou neutralizáciou hydroxidom draselným za vzniku dinitramidu draselného. Dinitramid amónny sa dá pripraviť podvojnou zámennou dinitramidu draselného a síranu amónneho. Príprava dinitramid meďnatého je obtiažna, najmä jeho izolácia v kryštalickej forme. Z komplexných zlúčenín je ľahké pripraviť komplexy z jednoduchými ligandmi ako je amoniak alebo etylendiamin. Z dinitramidov bis(1-amidino-2-alkylisomočovina)meďnatých je možné pripraviť dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina) meďnatý. U vyšších alkylderivátov isomočovín nezodpovedá teoretické zastúpenie prvkov. Komplexné dinitramidy biguanidu sa nepodarilo vyrobiť ani analyticky dokázať.

Hustoty analogických komplexov sú všeobecne najvyššie pri chloristanoch, nasledujú dinitramidy a najnižšie hodnoty majú dusičnany. Z analogických radov tetraamminmeďnatých komplexov má najvyššiu hodnotu zlučovacieho tepla dinitramid tetraamminmeďnatý, po ňom nasleduje chloristan a napokon dusičnan. Z bis(etylendiamin)meďnatých komplexov má najvyššiu hodnotu zlučovacieho tepla taktiež dinitramid, po ňom nasleduje dusičnan a najnižšiu hodnotu má chloristan. Dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatý má zlučovacie teplo porovnateľné z dusičnanom bis(etylendiamin)meďnatým. Termická stabilita charakterizovaných dinitramidov je nižšia než u analogických dusičnanov a chloristanov.

Pomerne nízku citlivosť k mechanickým podnetom má dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatý ktorý je necitlivý na trenie a pomerne málo citlivý na náraz. Pomerne vysokú citlivosť k mechanickým podnetom, najmä na náraz, má dinitramid tetraamminmeďnatý.

Celkovo najvýhodnejšie sa javí dinitramid bis(1-amidino-2-metyl-izomočovina)meďnatý ktorý je necitlivý na trenie, citlivosť na náraz má 2 krát nižšiu ako hexogén. Onset teploty rozkladu na DTA je 204°C , zlučovacie teplo má vyššie, ako analogický dusičnan a taktiež vyššie ako dinitramid tetraamminmeďnatý a dinitramid bis(etylendiamin)meďnatý.

5 Literatura

Amrousse, R., Fujisato, K., Habu, H., Bachar, A., Follet-Houttemane, C., Hori, K. (2013). Retracted Article: Catalytic decomposition of ammonium dinitramide (ADN) as high energetic material over CuO-based catalysts. *Catalysis Science Technology*, 3(10), 2614-2619.

Bohle, D. S., Chua, Z. (2015). Iridium(I) Complexes of π -Acidic Carboxamides. *Organometallics*, 34(6), 1074-1084.

Borman, S. T. U. (1994). Advanced Energetic Materials Emerge For Military and Space Applications, *Chemistry Engineering News* 72(3), 18-22.

Bottaro, J. C. (1994). Recent Advances in Explosives and Solid Propellants, *Chemistry & Industry*, 249-252.

Bottaro, J. C., Schmitt, R. J., Penwell, P. E., Ross, S. (1993). Dinitramide salts and method of making same. US 5,254,324.

Bottaro, J. C., Schmitt, R. J., Penwell, P. E., Ross, S. (1993). Method of forming dinitramide salts. US 5,198,204.

Butt, R. J., Renz, R. R. (1997). Gas generating composition with cyanamide and transition metal nitrate. US 5,659,150.

Crawford, M. J., Ellern, A., Karaghiosoff, K., Martin, F., Mayer, P. (2010). First Actinide Complexes of the Nitrogen-Containing Ligands Dinitramide ($\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$), 4,5-Dicyano-1,2,3-triazolate (C_4N_5^-), and Dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$). *Inorganic Chemistry*, 49(6), 2674-2683.

Eisele, S., Menke, K. (2010). Gas-generator propellants based on GUDN. In *International Annual Conference of ICT: 41st Energetic Materials for High Performance, Insensitive Munitions and Zero Pollution*. (pp. 33-41).

Fischer, N., Joas, M., Klapötke, T. M., Stierstorfer, J. (2013). Transition Metal Complexes of 3-Amino-1-nitroguanidine as Laser Ignitable Primary Explosives: Structures and Properties. *Inorganic Chemistry*, 52(23), 13791-13802.

Gerber, P., Kessler, A., Kretschmer, A., Fisher, T. (2012). Characterisation of high explosive formulations based on FOX-12. In *International Annual Conference of ICT: 43rd Energetic Materials*. (pp. 101-107).

Gołofit, T., Maksimowski, P., Biernacki, A. (2013). Optimization of Potassium Dinitramide Preparation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 38(2), 261-265.

Gołofit, T., Maksimowski, P., Kotlewski, A. (2015). Safety of Ammonium Dinitramide Synthesis vs. Size of a Commercial Production Scale. *Central European Journal of Energetic Materials*. 12. 817-830.

- Hahma, A., Edvinsson, H., Östmark, H. (2010). The Properties of Ammonium Dinitramine (ADN): Part 2. *Journal Of Energetic Materials*, 28(2), 114-138.
- Hammel, E. E., Olson, R. E. (1994). N,n-dinitramines of certain organic compounds and proces. *US3428667*.
- Jalový, Z., Matyáš, R., Zigmund, J., Lorenc, S. (2015). Použití komplexních sloučenin biguanidu jako paliva do pyrotechnické složky a pyrotechnická složka pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany. *CZ 350 190*.
- Jalový, Z., Padělková, Z., Jirásko, R., Matyáš, R., Holčapek, M., Němec, O., Novotná, M., Mišková, L. (2012). Syntheses, crystal structures and properties of copper(II) complexes of 1-amidinoisourea and biguanide nitrates. *Polyhedron*, 44(1), 88-100.
- Jalový, Z., Vašš, D., Dubská, L., Mareček, R., Matyáš, R. (2011). Zpráva z projektu Nové hnací náplně pro speciální laborace, FR-TII/142, Ústav energetických materiálů, FCHT, Univerzita Pardubice.
- Jalový, Z., Lewczuk, R., Rečko, J., Růžička, A. (2017). pracovní setkání, Ústav energetických materiálů, Univerzita Pardubice.
- Joas, M., Klapötke, T. M., Stierstorfer, J., Szimhardt, N. (2013). Synthesis and Characterization of Various Photosensitive Copper(II) Complexes with 5-(1-Methylhydrazinyl)-1 H -tetrazole as Ligand and Perchlorate, Nitrate, Dinitramide, and Chloride as Anions. *Chemistry - A European Journal*, 19(30), 9995-10003.
- Korsunskii, B. L., Dubovitskii, F. I., Shurygin, E. A. (1967). Kinetics of the thermal decomposition of *N,N*-diethylnitroamine and *N*-nitropiperidine. *Bulletin Of The Academy Of Sciences Of The Ussr Division Of Chemical Science*, 16(7), 1405-1407.
- Künzel, M., Selesovsky, J., Matyáš, R. (2015). Characterization of Tetraamminecopper Salts. *New Trends in Research of Energetic Materials*, 664-669.
- Langlet, A., Ostmark, H., Wingborg, N. (1999). Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof. *US 5,976,483*.
- Lobanova, A. A., Il'yasov, S. G., Popov, N. I., Sataev, R. R. (2000). Synthesis of Nitramide from *N,N*-Dinitrourea. *New Reactions of Nitramide Russian Journal Of Organic Chemistry*. 38(1), 1-6.
- Luk'yanov, O. A., Anikin, O. V., Gorelik, V. P., Tartakovskiy, V. A. (1994). Dinitramide and its salts. *Russian Chemical Bulletin*, 43(9), 1457-1461.
- Malesa, M., Skupiński, W., Jamróz, M. (1999). Separation of Ammonium Dinitramide from Reaction Mixture, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 24(2), 83-89.
- Mendenhall, I. V., Taylor, R.D. (2007). Gas generation with copper complexes imidazole and derivatives. *US 2007/0240797*.
- Menke, K., Eisele, S. (2012). Gasgenerator-Treibstoffzusammensetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung. *DE 102011100113*.

Růžička, A. (2019). Katedra anorganické chemie, Univerzita Pardubice

Schmitt, R. J., Bottaro, F. C., Penwell, P. E., Bomberger, D. C. (1994). Process for Forming Ammonium Dinitramide Salt by Reaction between Ammonia and a Nitronium-containing Compound. *US 5,316,749*.

Schuster, J., Pelikán, V., Selesovsky, J. (2019). The new promising test procedure suitable for the energetic materials sensitivity testing. *New Trends in Research of Energetic Materials*, 636-641.

Stern, A. G., Koppes, W. M., Sitzmann, M. E., Nock, L. A., Cason-Smith, D. M. (1998). Process for preparing ammonium dinitramide. *US 5,714,714*.

Taylor, R. D., Mendenhall, I. V. (2006). Metal complexes for use as gas generants. *WO 2006/047085*.

Varand, V. L., Larionov, S. V., Kundo, N. N. (1999). Kompleksnie soedinenija metallov, soderžuščie etylendiamin i anion dinitramida. *Žurnal obščej chimii*, 69(2), 273-274.

Venkatachalam, S., Santhosh, G., Ninan, K. (2004). An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and other Dinitramide Salts. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29(3), 178-187.

Vijaya, A., Pushpangadhan, S.D., Cheruvathery, R. S., Mariya, A., Godwin R. J., Selvanesan, P. (2017). Spatio-temporal distribution of perchlorate and its toxicity in *Hydrilla verticillata*: A New Strategy for Synthesis and Tunable Properties of High Energy Materials. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 144(5), 490-497.

Zeng, Z., Guo, Y., Twamley, B., Shreeve, J. M. (2009). Energetic polyazole polynitrobenzenes and their coordination complexes. *Chemical Communications*, 7(40), 6014-6016.

Zhang, J., Du, Y., Dong, K., Su, H., Zhang, S., Li, S., Pang, S. (2016). Taming Dinitramide Anions within an Energetic Metal–Organic Framework: A New Strategy for Synthesis and Tunable Properties of High Energy Materials. *Chemistry Of Materials*, 28(5), 1472-1480.

Zigmund, J., Matyáš, R., Jalový, Z., Šelešovský, J. (2012). Pyrotechnická slož pro bezpečnostní systémy pasivní ochrany, zejména pro použití v airbagu či předpínači bezpečnostních pásů. *CZ 303225*.