



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

CHEMIE POLYNITROVANÝCH HETEROCYKLICKÝCH SLOUČENIN

CHEMISTRY OF POLYNITRO HETEROCYCLIC COMPOUNDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

NELA KUBÁTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. ZDENĚK FRIEDL, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0301/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Nela Kubátková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí bakalářské práce: **prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Chemie polynitrovaných heterocyklických sloučenin

Zadání bakalářské práce:

Shrnutí metod přípravy a výbušinářských vlastností polynitrovaných heterocyklických sloučenin

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Nela Kubátková
Student(ka)

prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Byla zpracována rešerše na téma polynitrované heterocyklické sloučeniny. Jedná se o sloučeniny se schopností detonace, způsobené zejména přítomností nitroskupin, které jsou navázány na atomy uhlíku jejich cyklu. Tato práce se zabývá nejznámějšími zástupci jednotlivých skupin tohoto typu látek od pětičlenných cyklů s jedním atomem dusíku, až po cykly šestičlenné se třemi atomy dusíku. Jsou zde zpracovány základní informace o těchto sloučeninách, jejich fyzikálně-chemické a detonační vlastnosti a rovněž možnosti jejich přípravy, které jsou zobrazeny také formou chemických reakcí.

ABSTRACT

The review of polynitro heterocyclic compounds was written. These are substances with ability to detonate, which is caused mainly by presence of nitrogroups, which are bonded to carbon atoms in their cycles. The thesis deals with common polynitro five-membered heterocycles with one nitro atom, up to six-membered heterocycles with free nitrogen atoms. There are processed basic information of these compounds, as well as their physical-chemical properties and properties of detonation, the possibility of their preparation, which are displayed in the form of chemical reactions.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pyrroly, pyrazoly, imidazoly, oxadiazoly, furazany, furoxany, benzofuroxany, triazoly, triazolony, pyridiny, pyraziny, triaziny, dibenzotetraazapentaleny.

KEYWORDS

Pyrroles, pyrazoles, imidazoles, oxadiazoles, furazans, furoxans, benzofuroxans, triazoles, triazolones, pyridines, pyrazines, triazines, dibenzotetraazapentalenes.

KUBÁTKOVÁ, N. *Chemie polynitrovaných heterocyklických sloučenin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 35 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala prof. RNDr. Zdeňku Friedlovi, CSc. za odbornou pomoc při vypracování bakalářské práce.

OBSAH

1.	ÚVOD	6
2.	CÍL PRÁCE.....	7
3.	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
3.1.	5-ti členné cykly 1-N	8
3.1.1.	Pyrroly	8
3.2.	5-ti členné cykly 2-N	9
3.2.1.	Pyrazoly.....	9
3.2.2.	Imidazoly.....	11
3.2.3.	1,3,4-Oxadiazoly	13
3.2.4.	1,2,5-oxadiazoly (furazany)	14
3.2.5.	Furoxany.....	17
3.2.6.	Benzofuroxany	18
3.3.	5-ti členné cykly 3N	22
3.3.1.	Triazoly	22
3.3.2.	Triazolony	25
3.4.	6-ti členné cykly 1N (Pyridiny)	25
3.5.	6-ti členné cykly 2N (Pyraziny).....	26
3.6.	6-ti členné cykly 3N (Triaziny)	27
3.7.	Dibenzotetraazapentaleny.....	29
4.	ZÁVĚR.....	31
5.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	32
6.	LITERATURA.....	34

1. ÚVOD

Od začátku 20. století se stal TNT a jeho směsi s dusičnanem amonným, známými jako amatoly, standardní vojenskou trhavinou pro plnění nejrůznější munice. Během 2. světové války se zlepšily způsoby přípravy RDX, který začal být používán ve směsi s TNT jako brizantní náhrada samotného TNT. Do dnešní doby jsou RDX a jeho směsi nejpoužívanějšími výbušninami pro vojenské účely.

RDX je po všech stránkách velice účinná výbušnina. Avšak rapidní pokrok ve vojenské technologii vyžadoval vysoce účinné materiály, které by měly rovněž nízkou citlivost na dotek, náraz nebo tření. Začlenění výbušnin do polymerní matrice bylo jednou z úspěšných řešení, přestože jsou tyto výbušniny stále citlivé na výbuch jiných výbušnin.

Nebezpečí exploze muničních skladů by se nemělo podceňovat. Mnoho zemí má proto svůj výzkumný program, zabývající se výrobou výbušnin s nízkou náchylností k nechtěnému výbuchu. Jinou významnou oblastí je příprava teplotně stabilních energetických materiálů. Tyto materiály mají význam pro práci spojenou s užitím vysoké teploty, např. u hloubkových ropných vrtů.

Mnohé z uvedených vlastností vykazují dusíkaté heterocyklické sloučeniny, proto se jimi tato práce bude podrobněji zabývat. Tyto heterocyklické sloučeniny mají ve své struktuře vysoké procento dusíku, a proto mají vysoké slučovací teplo. Jsou energetické a uvolňují velké množství tepla a energie. Vysoký obsah dusíku v jejich struktuře je příčinou jejich vysoké hustoty, která je již sama o sobě spojená s vysokým výkonem.

Za posledních 30 let bylo vynaloženo velké úsilí pro hledání nových energetických dusíkatých heterocyklických sloučenin, jehož výsledkem je jejich velké množství. Některými z nich se budeme zabývat.

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je zpracování literární rešerše na téma polynitrované heterocyklické sloučeniny, tedy cyklické sloučeniny se schopností detonace, způsobené zejména nitroskupinami, navázanými na atomy uhlíku v jejich cyklu. Cílem je zaměřit se na 5-ti a 6-ti členné cykly s různým počtem atomů dusíku, na nejvýznamnější sloučeniny jednotlivých skupin, na způsoby příprav těchto látek, jejich fyzikálně-chemické a detonační vlastnosti, zejména detonační rychlost, detonační tlak a na závěr shrnutím jejich vlastností určit více či méně do budoucna perspektivní výbušniny.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. 5-ti členné cykly 1-N

3.1.1. Pyrroly

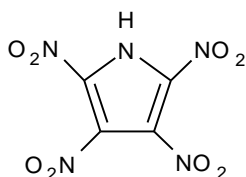
Pyrrol je nepříjemně páchnoucí bezbarvá kapalina, ve vodě nerozpustná. Je to na elektrony bohatá heterocyklická sloučenina, která podléhá nitraci s acetylnitrátem při teplotě $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, což vede ke vzniku 2-nitropyrrolu a v menším množství i 3-nitropyrrolu. Vyskytuje se v černouhelném dehtu a je stavební jednotkou některých biologicky významných látek, např. tetrapyrrolových barviv, kam řadíme chlorofyl, hemoglobin nebo bilirubin.

Nitroderiváty pyrrolu nejsou hojně používanými výbušninami ze dvou hlavních důvodů. Teplo při formování pyrrolového kruhu nenabízí žádné výhody oproti standardním arylenům a také během nitrace jsou pyrroly jako thiofeny nebo furany více náchylné k oxidaci.

Obvyklý postup syntézy vysoce nitrovaných pyrrolů spočívá v nitraci v jednotlivých stupních. Při počáteční nitraci se používá slabě kyselé činidlo. Čím více nitroskupin je vytvořeno, tím má kruh větší nedostatek elektronů a menší náchylnost k oxidaci.

Přípravou pyrrolů se zabýval Pagoria se svými spolupracovníky, který připravil *N*-terc-butyl-2,3,4-trinitropyrrol nitrací *N*-terc-butylpyrrolu. Stegel se svými spolupracovníky použil u této syntézy nitraci ve dvou krocích, s použitím směsi kyselin. Ruští chemici připravili *N*-alkyl-3,4-dinitropyrrol zacyklením primárních aminů, formaldehydu a draselné soli 2,3,3-trinitropropanolu.

Hinshaw použil *N*-terc-butyl-2,3,4-trinitropyrrol pro syntézu 2,3,4,5-tetranitropyrrolu (Obr. 1). Reakce zahrnovala použití degradačního činidla, což vedlo k větší ochotě reagovat a poté byla provedena nitrace směsí kyselin za zvýšené teploty. 2,3,4,5-tetranitropyrrol je teplotně nestabilní látka, která se rozkládá už při pokojové teplotě a má hustotu $2,146\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [1].



Obr. 1. 2,3,4,5-tetranitropyrrol

3.2. 5-ti členné cykly 2-N

3.2.1. Pyrazoly

Pyrazol je pětičlenná heterocyklická sloučenina, je to strukturní izomer imidazolu a má také podobné vlastnosti jako imidazol. Deriváty pyrazolu mají význam v zemědělství, lékařství a také při výrobě barviv a bělidel textilií. Jedná se o bezbarvou krystalickou pevnou látku, s teplotou varu 184 °C a teplotou tání 67 °C, dobře rozpustnou v organických rozpouštědlech a vodě. Tato látka je zdraví nebezpečná při požití, dráždí oči a kůži.

Teplo potřebné ke vzniku těchto látek spolu s hustotou číselně odpovídá dalším parametrům jako je detonační rychlost, díky čemuž mají chemici dobrou představu o vlastnostech a chování těchto energetických materiálů.

Zájem o syntézu nitroderivátů pyrazolů je zejména z důvodu jejich použití jako meziproductů pro přípravu biologicky aktivních látek obsahujících právě pyrazoly, jako například antibiotika [2].

Významnými zástupci těchto látek je 3,6-dinitro-1,4-dihydropyrazolo[4,3-*c*]pyrazol, tedy DNPP a 3,6-dinitropyrazolo[4,3-*c*]pyrazol-1,4-diamin, tedy LLM-119 (Schéma 1).

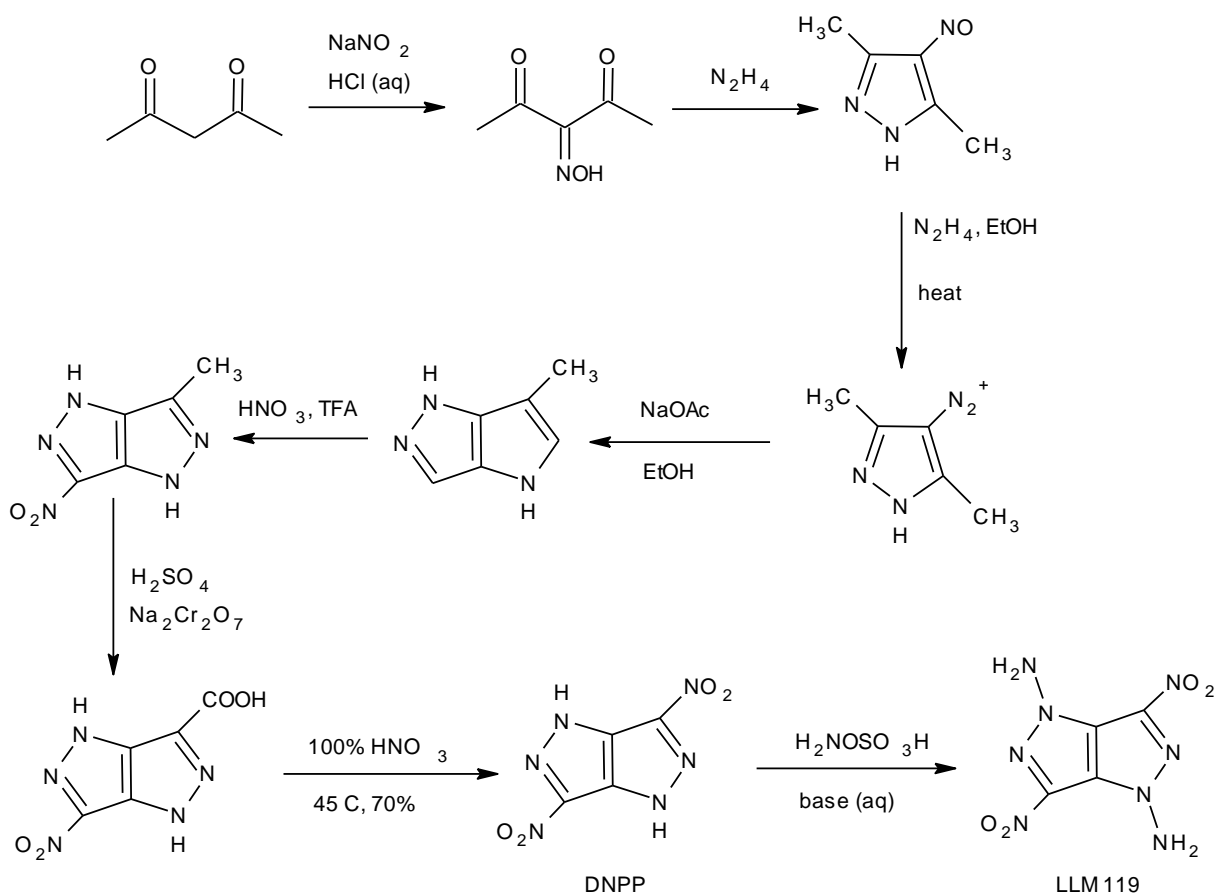


Schéma 1. syntéza DNPP a LLM-119

DNPP byl poprvé syntetizován z 3,5-dimethylpyrazolu. Tato syntéza byla vylepšena Pagoriem, který jej syntetizoval z 2,4-pentadienu [3]. Zajímavým krokem této syntézy je dvojice dekarboxylace-nitrace, která nastává při smíchání s koncentrovanou kyselinou dusičnou za zvýšené teploty. Aminací vzniklého DNPP hydroxylaminsulfonovou kyselinou lze získat již zmíněné LLM-119, o hustotě $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a teplotě tání $253 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nárůst teplotní stability a snížení citlivosti je důsledek přiléhání aminoskupin k nitroskupinám, což je způsobeno vnitřními vodíkovými vazbami. Tento efekt lze vidět u sloučeniny 4-amino-3,5-dinitropyrazol, neboli LLM-116.

LLM-116 vykazuje nízkou citlivost a vysokou teplotní stabilitu, díky menší velikosti cyklu a přítomnosti atomů dusíku má tato sloučenina vyšší hustotu a slučovací teplo.

Ještě donedávna nebyly známy žádné zprávy o úspěšné syntéze této látky, ačkoli jeho existence je předpokládána přibližně od roku 1993. První možný postup přípravy zveřejnil Shevelev aminací pomocí nukleofilní substituce vodíku.

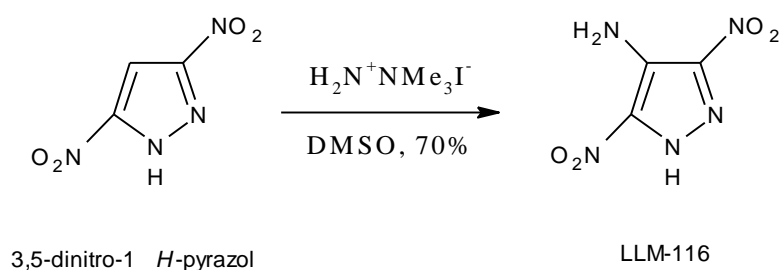
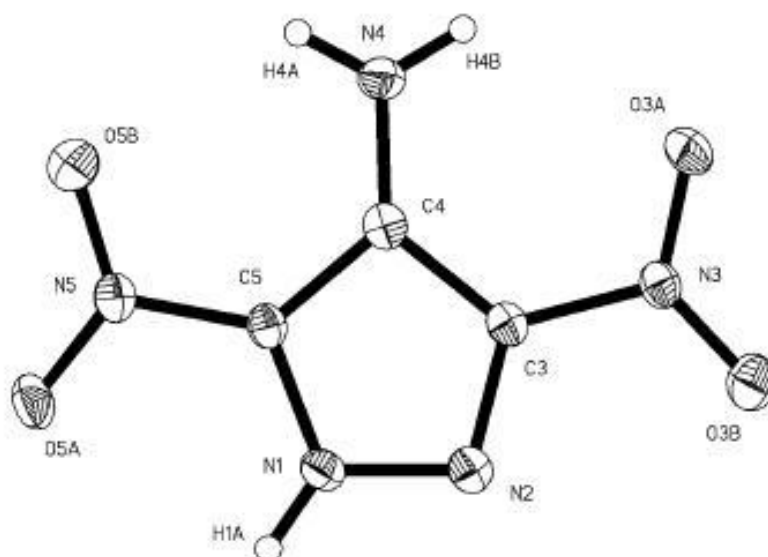


Schéma 2. syntéza LLM 116

Lze ji rovněž připravit reakcí 3,5-dinitropyrazolu s 1,1,1-trimethylhydraziniumjodidem (TMHI) za pokojové teploty (Schéma 2).



Obr. 2. Rentgenová struktura LLM-116

Rentgenová krystalografie ukázala, že při této reakci vzniká směs LLM-116 a TMHI v poměru 1:1, o hustotě $1,608 \text{ g cm}^{-3}$ [4].

Několika experimenty bylo dokázáno, že rekrystalizací monohydrátu butylacetátu nebo butylheptanu lze získat čisté krystaly LLM-116, tedy stejnou strukturu, která byla zjištěna rentgenovou krystalografií (Obr. 2).

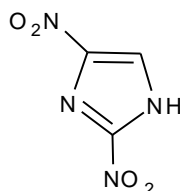
Čistý 4-amino-3,5-dinitropyrazol je žlutá krystalická látka o teplotě tání $175 \text{ }^\circ\text{C}$ a hustotě $1,90 \text{ g cm}^{-3}$.

3.2.2. Imidazoly

Imidazol je krystalická, ve vodě rozpustná látka, je součástí bočního řetězce aminokyseliny histidinu. Používá se jako výchozí produkt při výrobě léčiv. Imidazol, jiným názvem 1,2-diazol má teplotu tání $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplotu varu $257 \text{ }^\circ\text{C}$.

Přímá nitrace imidazolu je obtížná kvůli snadné protonizaci dusíku, což je jedna z nejběžnějších chemických reakcí, při které dochází k adici protonu v atomu, molekule nebo iontu. Nitrace imidazolu probíhá na 4. a 5. pozici amidinem, derivátem oxokyselin, ve kterých je R substituent, -OH skupina je nahrazena NH_2 skupinou a kyslík je zaměněn za NR, 2. pozice bývá u imidazolů inertní [5].

Mezi nejdůležitější deriváty imidazolu řadíme 1*H*-imidazol-2,4-diamin neboli 2,4-DNI (Obr. 3). Jedná se o vysoce energetický materiál s dobrou teplotní stabilitou, hustotou $1,76 \text{ g cm}^{-3}$ a necitlivostí na náraz. Její relativně nízká cena a snadná příprava z ní dělá vhodnou náhradu TNT pro použití v armádě [6].



Obr. 3. 2,4-DNI

Lze ji snadno připravit nitrací 2-nitroimidazolu nebo také přeměnou 1,4-DNI na 2,4-DNI za pomoci mikrovlnného záření. V tomto případě probíhá reakce velmi rychle [7].

Všechny tyto reakce byly uskutečněny jednoduchým ozařováním roztoku 2,4 DNI ve vhodném rozpouštědle, za použití domácí mikrovlnné trouby, vylepšené refluxem, o výkonu 750 W a maximální frekvenci 2450 MHz.

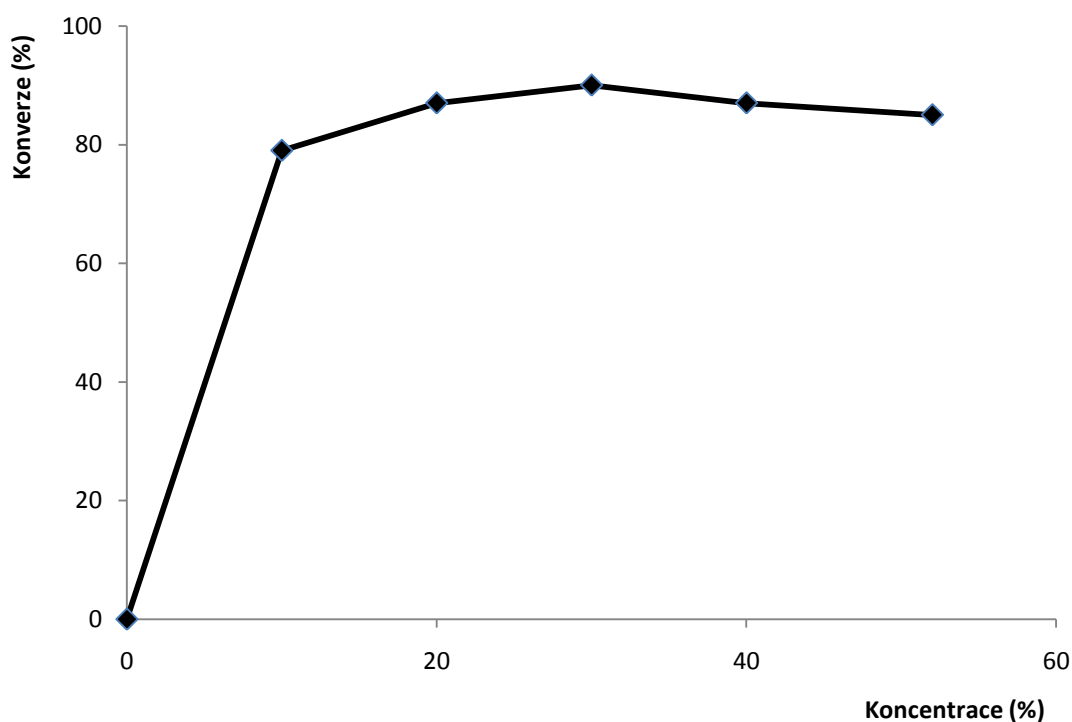
Nejlepší výsledky experimentů jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Přeměna 1,4-DNI na 2,4-DNI působením mikrovlnného záření

Rozpouštědlo	Koncentrace (%)	Doba expozice (min)	Výtěžek (%)
PhCl	10	10	51
PhCN	10	2	79
PhCN:PhCl (3:7)	10	5	71

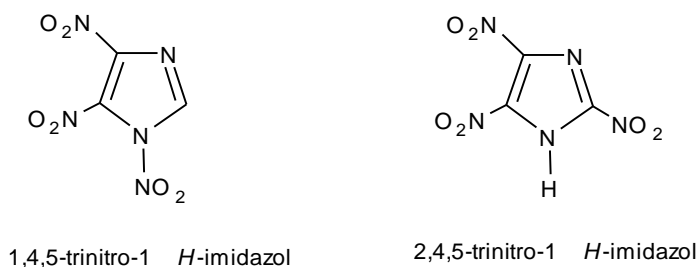
Pro srovnání výsledků byla provedena řada paralelních měření, mimo jiné byla také zjišťována závislost koncentrace látky 1,4-DNI na její přeměně v látku 2,4-DNI.

Studie prokázaly, že množství přeměněného 1,4-DNI na 2,4-DNI roste do koncentrace 1,4-DNI 30% a poté už nebyl nárůst se zvyšující se koncentrací zaznamenán (Graf 1). Expozice trvala 2 minuty.



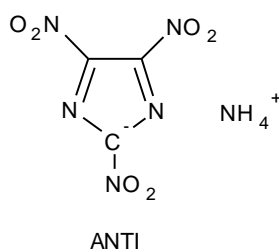
Graf 1. Závislost konverze 1,4-DNI na jeho koncentraci

Dalšími významnými nitroderiváty imidazolu jsou 1,4,5-trinitro-1*H*-imidazol nebo 2,4,5-trinitro-1*H*-imidazol (Obr. 4).



Obr. 4. Nitroderiváty imidazolu

V současné době chemici z Lawrence Livermore National Laboratory pracují na vylepšení této syntézy a snížení jejich výrobních nákladů. Amonná sůl 2,4,5-trinitroimidazolu (ANTI), (obr. 5) představuje určitou variantu, ale není schopná vytvářet vhodnou směs s dusičnanem amonným [8].



Obr. 5. ANTI

3.2.3. 1,3,4-Oxadiazoly

Standardní metodou formace 1,3,4-oxadiazolového cyklu je dehydratace *N,N*-diacylhydrazinu. U oxadiazolových cyklů dochází především k substituci na 2. a 5. pozici. Substituované oxadiazoly jsou heterocyklické sloučeniny, které jsou základními články biologicky aktivních látek, jako jsou pesticidy nebo stimulanty centrální nervové soustavy.

Hlavním zástupcem substituovaných 1,3,4-oxadiazolů je 2,5-bis(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,4-oxadiazol neboli DPO. Této látce dal vzniknout velký zájem o teplotně stabilní a zároveň na náraz citlivé výbušniny. Podle Sitzmanna [9] je vysoká citlivost dána *N-N* vazbě oxadiazolového kruhu, která představuje tzv. „spouštěcí článek“.

Je připravován smícháním 2,4,6-trinitrobenzenové kyseliny s chloridem fosforečným, následovaným přidáním hydrazinu za vzniku *N,N'*-diacylhydrazinu, který podstupuje již zmiňovanou dehydrataci a opětovným přidáním chloridu fosforečného v 1,2-dichloethanu reaguje za vzniku 2,5-bis(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,4-oxadiazolu, tedy DPO (Schéma 3).

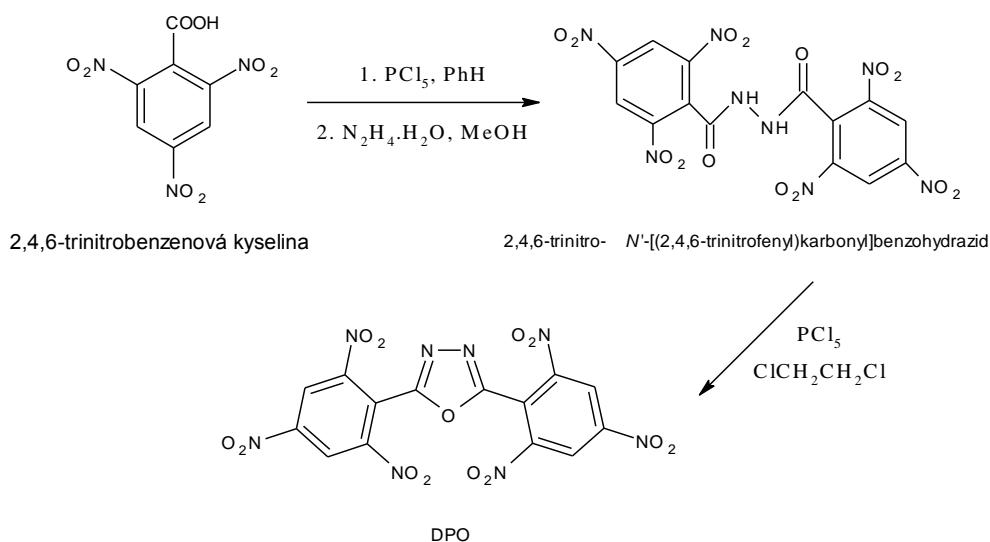


Schéma 3: Syntéza DPO

Jedná se o výbušninu s detonační rychlostí 7840 m s^{-1} při hustotě $1,87 \text{ g cm}^{-3}$ a detonačním tlaku $27,91 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ [10].

DPO se vyznačuje unikátní kombinací citlivosti a teplotní stability. Rozkládá se v rozmezí teplot $301\text{-}325 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.4. 1,2,5-oxadiazoly (furazany)

Furazan je pětičlenná heterocyklická sloučenina, obsahující ve svém kruhu jeden atom kyslíku a dva atomy dusíku. Jeho molekulová hmotnost je $70,050$ a teplota varu $98 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dusíkaté a aminoderiváty tohoto furazanového cyklu jsou sloučeniny bohaté na dusík se schopností vytvářet výbušné látky.

1,2,5-oxadiazol-3,4-diamin, tedy DAF, poprvé syntetizován Coburnem [11] v roce 1968, je výchozí látkou mnoha syntéz dalších nitrosubstituovaných furazanů. Je připravován zacyklením 1,2-diaminoglyoximu za přítomnosti vodné báze, zvýšeného tlaku a teploty $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Jedná se o sloučeninu o hustotě $1,61 \text{ g cm}^{-3}$, teplotě tání $180 \text{ }^\circ\text{C}$, detonační rychlosti 7570 m s^{-1} a detonační tlaku $25,17 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ (Schéma 4).

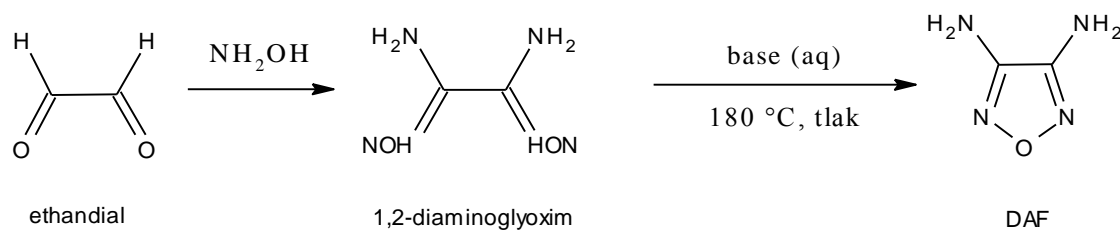


Schéma 4: syntéza DAF

Reakcí DAF se směsí 30% peroxidu vodíku, wolframanu sodného a peroxidisíranu amonného v koncentrované kyselině sírové lze získat 3-amino-4-nitrofurazan, neboli ANF. (Schéma 5). Při nahrazení 30% peroxidu vodíku 90% peroxidem dojde k oxidaci aminoskupin DAF za vzniku 3,4-dinitro-1,2,5-oxadiazolu, neboli DNF, velmi silné, vysoce reaktivní a citlivé výbušniny (Schéma 6) [12].

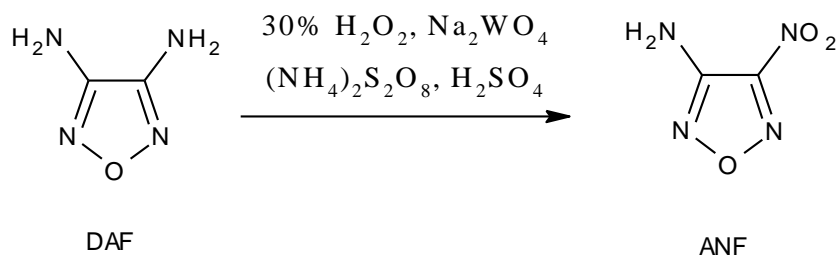


Schéma 5. syntéza ANF

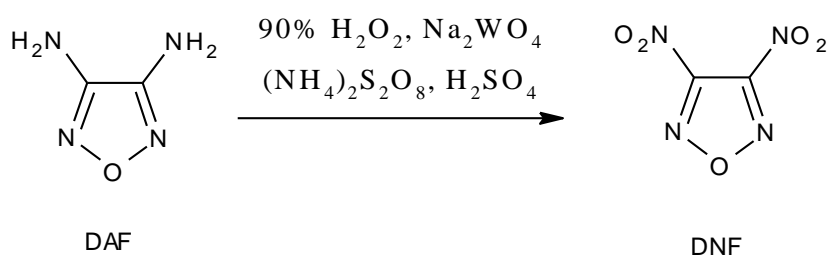


Schéma 6. syntéza DNF

Některé energetické sloučeniny mají pikrylovou skupinu navázanou na 3. a 4. pozici furazanového kruhu. Coburn syntetizoval řadu takto substituovaných furazanů, jedním z nich je i 4-nitro-*N*-(2,4,6-trinitrofenyl)-1,2,5-oxadiazol-3-amin [13].

Tato sloučenina vzniká reakcí DAF s pikrylfluoridem, následované oxidací zbylé aminoskupiny peroxidem vodíku v trifluoroctové kyselině (Schéma 7).

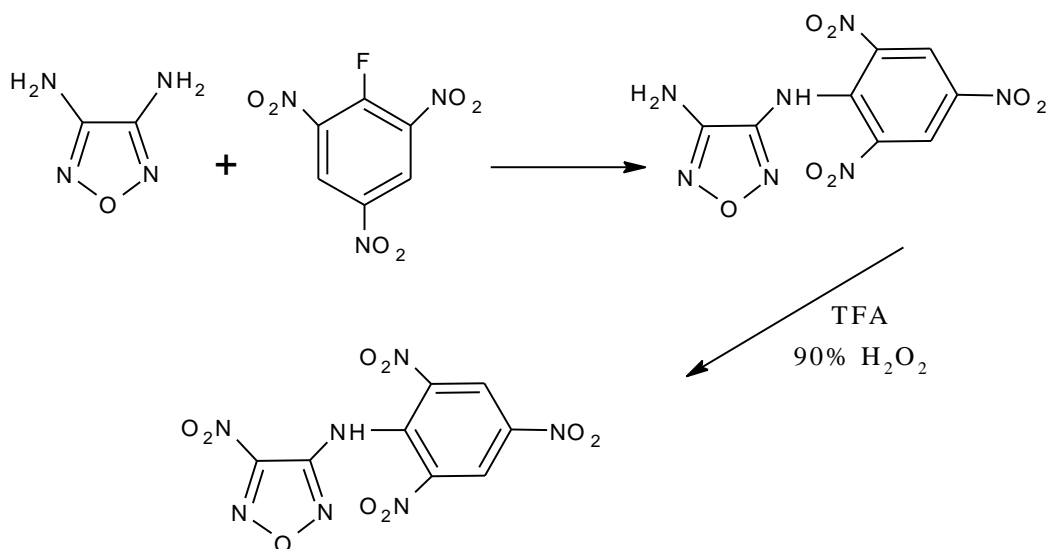


Schéma 7. Syntéza 4-nitro-*N*-(2,4,6-trinitrofenyl)-1,2,5-oxadiazol-3-aminu

Coburn rovněž syntetizoval *N,N'*-bis(2,4,6-trinitrofenyl)-1,2,5-oxadiazol-3,4-diamin, neboli BPAF, sloučeninu o hustotě 1,99 g cm⁻³ a teplotě tání 315 °C, reakcí dvou molekul anilinu s 1,2-dichloroglyoximem za vzniku bis-anilinu, který za přítomnosti hydroxidu sodného v ethylenglykolu vede k zacyklení furanu a následnou nitrací koncentrovanou kyselinou dusičnou za pokojové teploty vzniká BPAF (Schéma 8) [14].

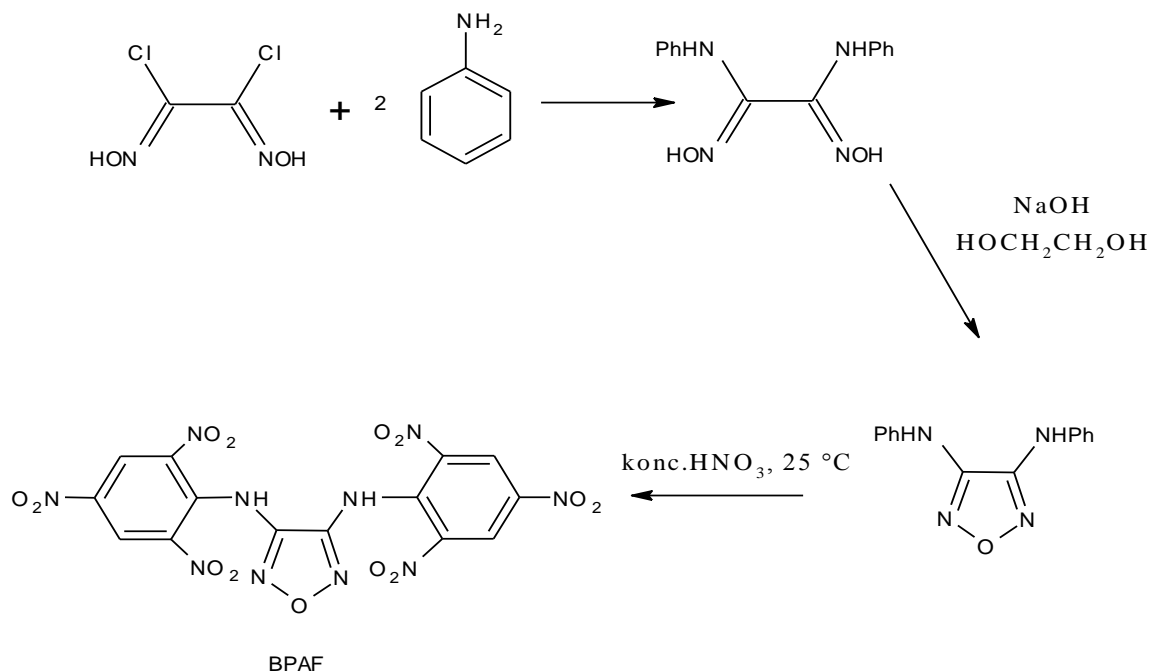


Schéma 8. Syntéza BPAF

Boyer a Gunasekaren zavedli syntézu první furazanové heterocyklické zásady [4-nitro-(1,2,5)oxadiazolyl]-5*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-*c*][1,2,5]oxadiazolu, zvané NOTO, která obsahuje 50 % dusíku a je za pokojové teploty kapalná. Syntéza se skládá z pěti kroků, začíná diazotací 4,4-diamino-3,3'-azofurazan (DAAF), následovanou reakcí s azidem sodným, za vzniku diazidu. Jeho následným zahříváním dojde k zacyklení na triazol.

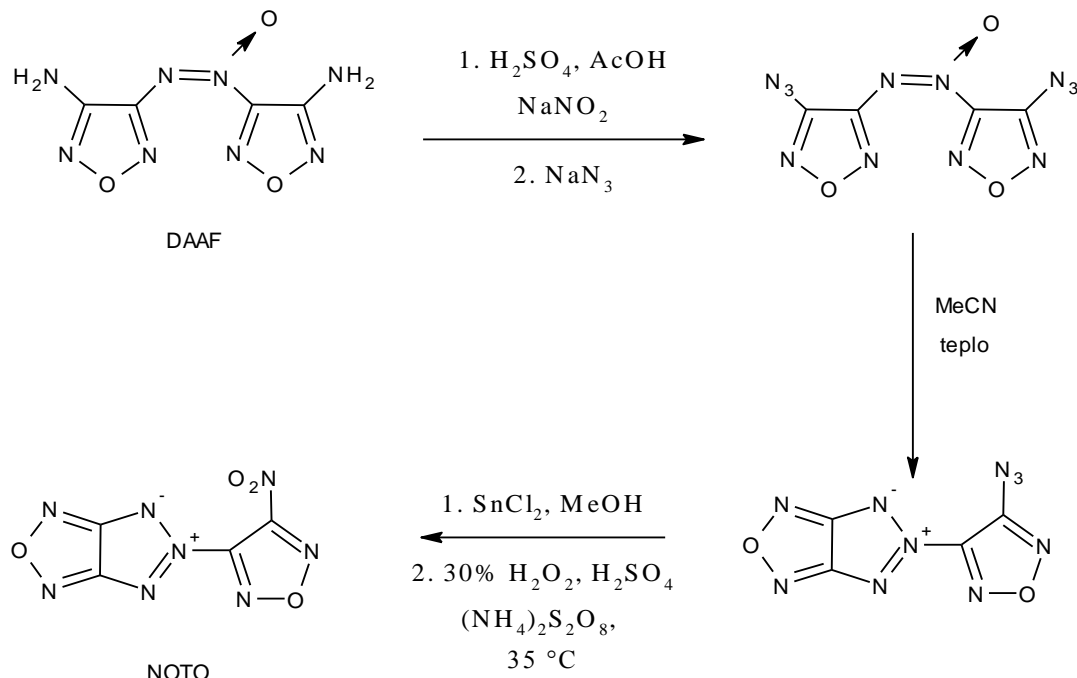


Schéma 9. Syntéza NOTO

Následnou redukcí a oxidací zbylé azidové skupiny lze získat již zmíněnou sloučeninu zvanou NOTO (Schéma 9) [15].

Jedná se o sloučeninu o detonační rychlosti $9100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a detonačním tlaku $43,4\cdot 10^9 \text{ Pa}$.

3.2.5. Furoxany

Furoxanový kruh je vysoce energetický heterocykl, jehož začlenění do organických sloučenin má význam pro zvýšení krystalické hustoty a zlepšení výbušných vlastností, vytváří se oxidační reakcí. Historicky první syntézu furoxanu provedl Tonnie, který připravil anetholefuroxan, a to oxidací anetholu dusitanem sodným v kyselině octové. Přestože Tonnie neurčil strukturu této látky, naznačil, že dva atomy dusíku a dva atomy kyslíku jsou přiřazeny molekule anetholu. Byl to Wieland, který později potvrdil, že se jedná o první syntézu furoxanu [16].

Jednoduché nitroderiváty furoxanu nejsou často používané jako energetické materiály, z důvodu jejich malé teplotní stability a reaktivity nitroskupin.

3,4-dinitrofuroxan, neboli DNFEX se připravuje reakcí sloučenin, obsahujících dvě nitroskupiny, konkrétně nitroglyoximu a jeho následným zacyklením (Schéma 10).

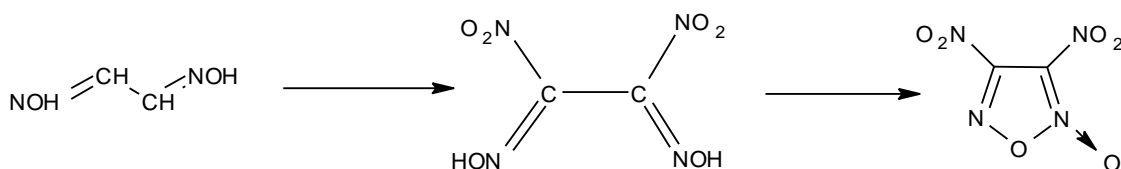


Schéma 10. Syntéza DNFEX

Jedná se o nestabilní kapalinu, lehce nažloutlého zbarvení a štiplavého zápachu. Za pokojové teploty se rozkládá, ale lze ji i delší dobu skladovat, a to za teploty -15 až -20 °C. Je rozpustná v organických rozpouštědlech. Jako citlivá výbušnina vyžaduje opatrnou manipulaci [17].

Vysoce energetické materiály byly nedávno také nalezeny ve formě DDF, tedy 4,4-dinitro 3,3-diazenofuroxanu. Tento materiál byl syntetizován z 4-amino-3-(azidokarbonyl)furoxanu a následným Curtiusovým přesmykem a oxidací vzniklé aminoskupiny na nitroskupinu (Schéma 11). Detonační rychlost DDF je $10000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $2,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [18].

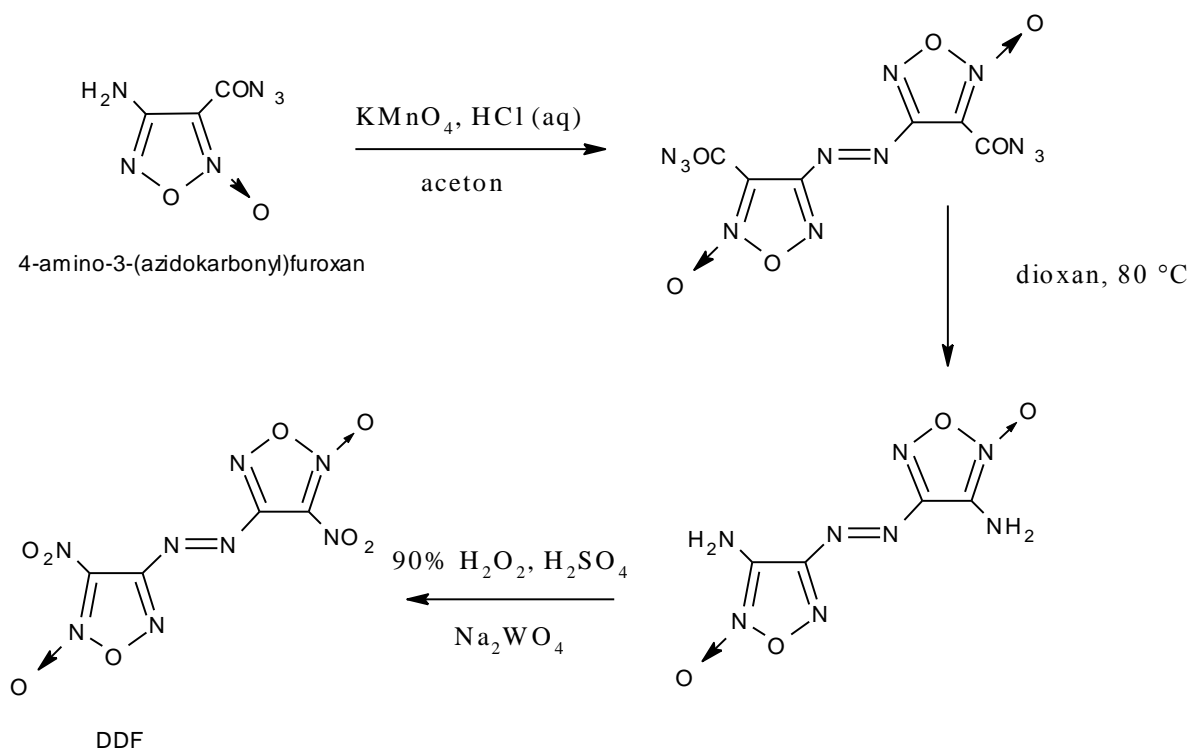
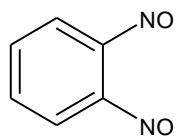


Schéma 11. Syntéza DDF

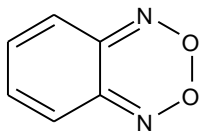
3.2.6. Benzofuroxany

Benzofuroxany byly poprvé připraveny na konci 19. Století a brzy na to bylo získáno několik metod na jejich přípravu. Poprvé jim byla přidělena *o*-nitroso struktura, poté peroxidová struktura a nakonec v roce 1912 byla Greenem a Rowenem [19] určena správná struktura benzofuroxanů (Obr. 6).



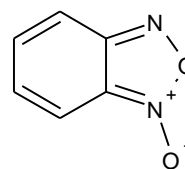
1894

Noetling a Kohn



1907

Foster a Fierz



1912

Green a Rowe

Obr. 6. Struktura benzofuroxanů

Benzofuroxany jsou stabilnější než jednoduché furoxany, díky čemuž jsou také častěji používanými energetickými sloučeninami v průmyslu.

Existují dvě základní metody syntézy benzofuroxanového skeletu:

- Smícháním *o*-nitroarylaminu se slabým oxidačním činidlem, např. chlornanem sodným, známým rovněž jako chlorové bělidlo.
- zahříváním nebo ozařováním *o*-nitroarylazidu UV zářením.

Benzentrifuroxan (BTF) je silná výbušnina, která byla poprvé připravena v roce 1931 Turkem [20] zahříváním 1,3,5-triazido-2,4,6-trinitrobenzenu na jeho teplotu tání 131 °C (Schéma 12).

Byla také připravena reakcí 1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzenu s azidem sodným ve vodném ethanolu.

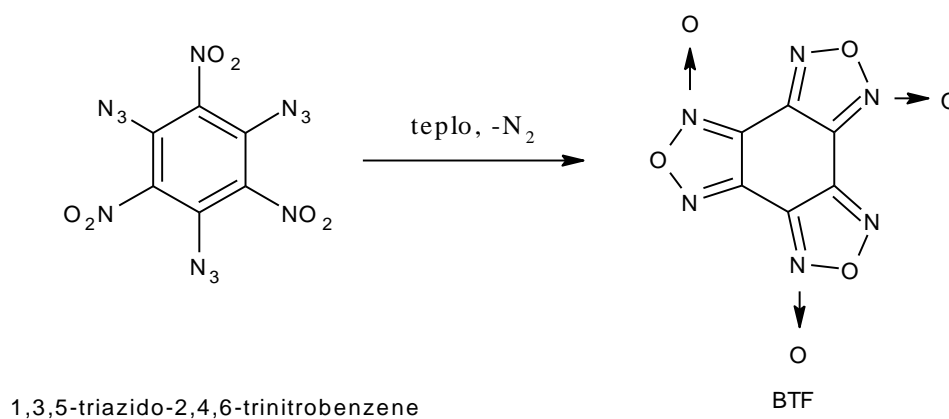


Schéma 12. Syntéza BTF

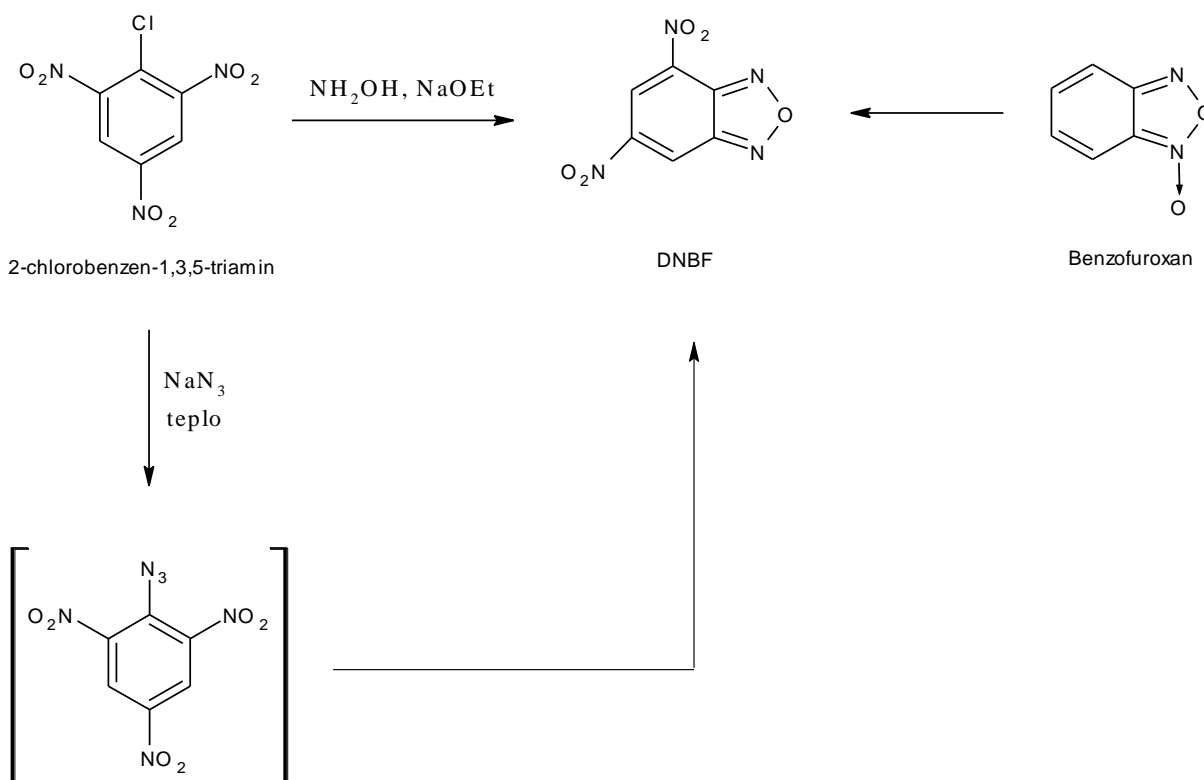
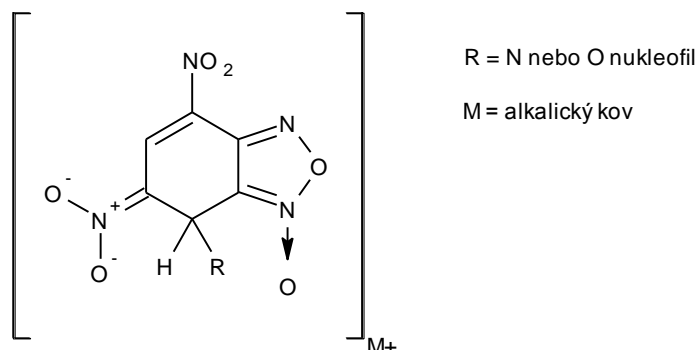


Schéma 13. Syntéza DNBF

Další významnou sloučeninou je 4,6-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol, neboli DNBF, který byl poprvé připraven nitrací benzofuroxanu se směsí kyselin a rovněž zahuštěním pikrylchloridu azidem sodným a následným zahříváním vzniklého pikrylazidu v inertním rozpouštědle (Schéma 13).

Jedná se o sloučeninu s detonační rychlostí 8800 m s^{-1} při hustotě $1,929 \text{ g cm}^{-3}$ a detonačním tlaku $35,6 \cdot 10^9 \text{ Pa}$. Teplota tání této sloučeniny je $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

DNBF tvoří tzv. Meisenheimerův komplex s kyslíkatým nebo dusíkatým nukleofilem. Rovněž je využíván jako výbušnina (Obr. 7).



Obr. 7. Meisenheimerův komplex

V benzofuroxanech dochází vlivem aminoskupiny přilehlé k nitroskupině ke snížení citlivosti a vzrůstu teplotní stability. Což lze vidět u 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxanu,

neboli ADNBF, který je díky této struktuře méně citlivý na náraz než již zmiňovaný DNBF. Jeho vysoká detonační rychlost $7900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ z něj dělají výbornou energetickou sloučeninu [21].

ADNBF byl poprvé připraven nitrací *m*-nitroanilinu, následovanou reakcí vzniklé sloučeniny 3,4,6-trinitrobenzen-1,2-diaminu s azidem sodným v octové kyselině (Schéma 14).

Lze jej rovněž připravit nitrací 6-chlorobenzofuroxanu, následovanou reakcí s amoniakem v methylchloridu. Už méně známou cestou k ADNBF je reakce 4,6-dinitrobenzofuroxanu (DNBF) se zdrojem N-formyl aniontu a oxidace výsledného Meisenheimerova komplexu s kyselinou dusičnou.

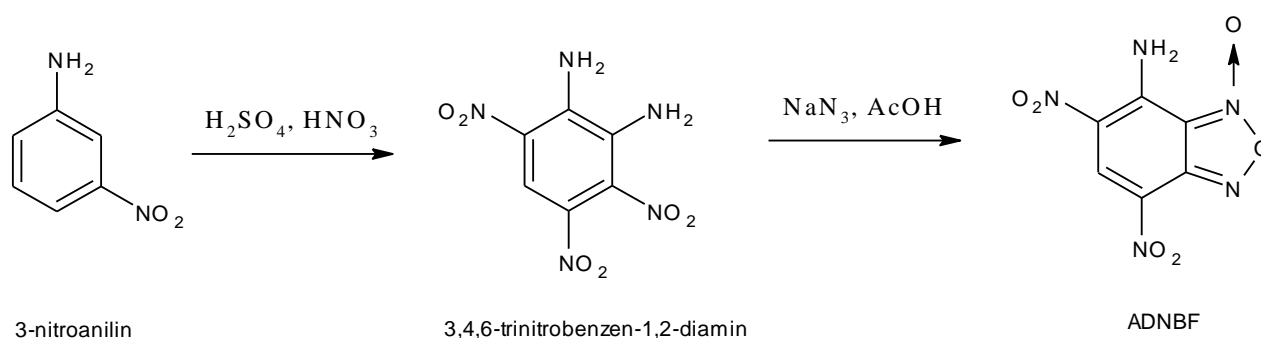


Schéma 14. Syntéza ADNBF

Dalším významným benzofuroxanem je 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan, neboli DADNBF (Schéma 15).

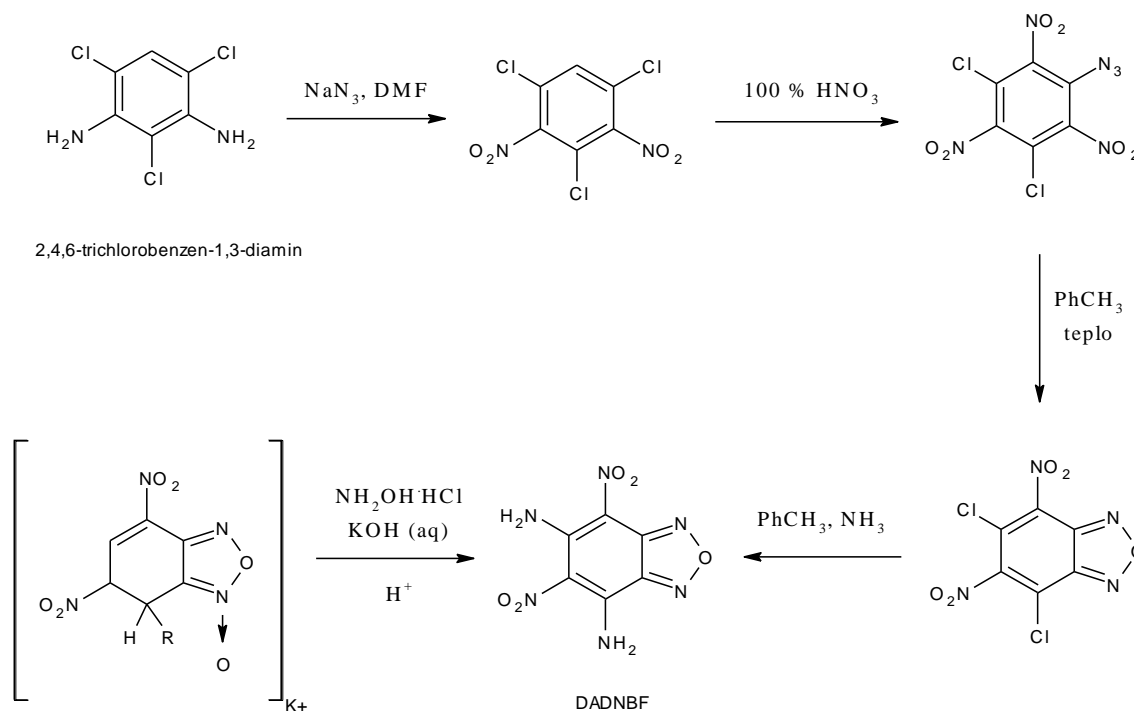


Schéma 15. Syntéza DADNBF

DADNBF je výbušnina velmi citlivá na náraz, s detonační rychlostí $8050 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Lze ji připravit ve 4 krocích z 1,3,5-trichloro-2,4-dinitrobenzenu, ale také reakcí Meisenheimerova komplexu s hydroxylaminhydrochloridem.

Začlenění aminoskupiny do molekuly benzofuraxonu bylo důvodem získat teplotní stabilitu a nízkou citlivost těchto sloučenin. Některé z těchto látek byly syntetizovány právě z důvodu dokázat vliv aminoskupiny na tyto vlastnosti.

Příkladem toho je syntéza sloučeniny *N*-(5,7-dinitro-3-oxido-1,2,3-benzodiazol-4-yl)-*N'*-(5,7-dinitro-3-oxido-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2,4,6-trinitrobenzen-1,3-diamin (Schéma 16).

Detonační rychlost této sloučeniny je $8770 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [22]. Tato syntéza začíná kondenzací benzen-1,3-diaminu se dvěma molekulami 2,4-dichloro-1,3,5-trinitrobenzenu a následnou 3-násobnou nitrací fenyldiaminového kruhu 100 % kyselinou dusičnou a konečně náhradou atomů chloru azidem sodným.

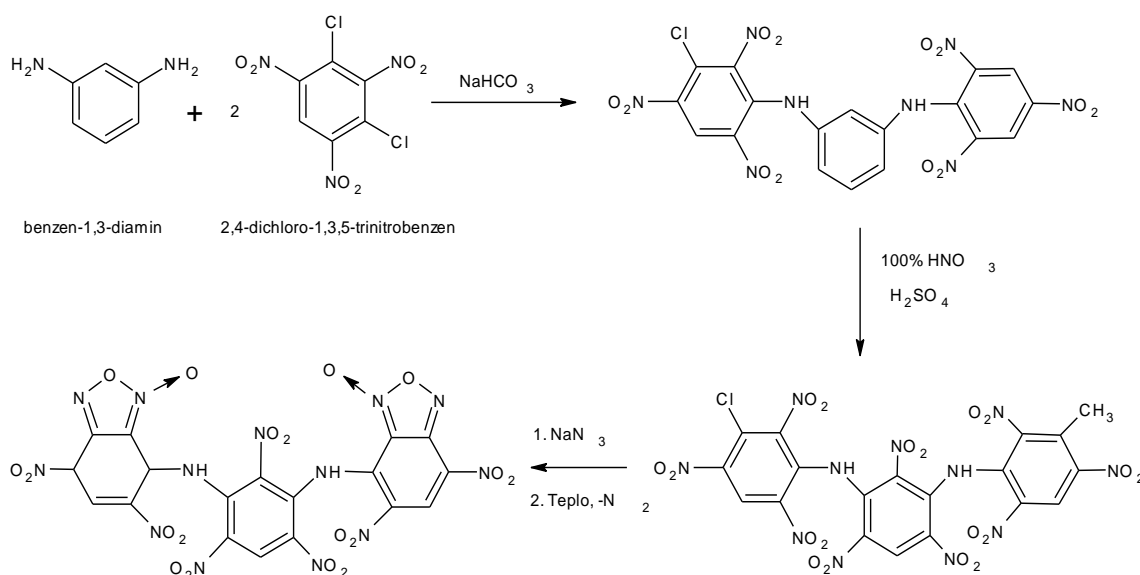


Schéma 16. Syntéza *N*-(5,7-dinitro-3-oxido-1,2,3-benzodiazol-4-yl)-*N'*-(5,7-dinitro-3-oxido-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2,4,6-trinitrobenzen-1,3-diaminu

3.3. 5-ti členné cykly 3N

3.3.1. Triazoly

Triazoly jsou pětičlenné heterocyklické sloučeniny se třemi atomy dusíku v cyklu.

Začlenění triazolového kruhu do struktury sloučenin má vliv na zvýšení teplotní stability a snížení jejich citlivosti. Pro syntézu velkého množství výbušnin s triazolovým kruhem se používá 3-amino-1,2,4-triazol.

Výborným příkladem těchto sloučenin je *N*-(2,4,6-trinitrofenyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-amin, neboli PATO (Schéma 17).

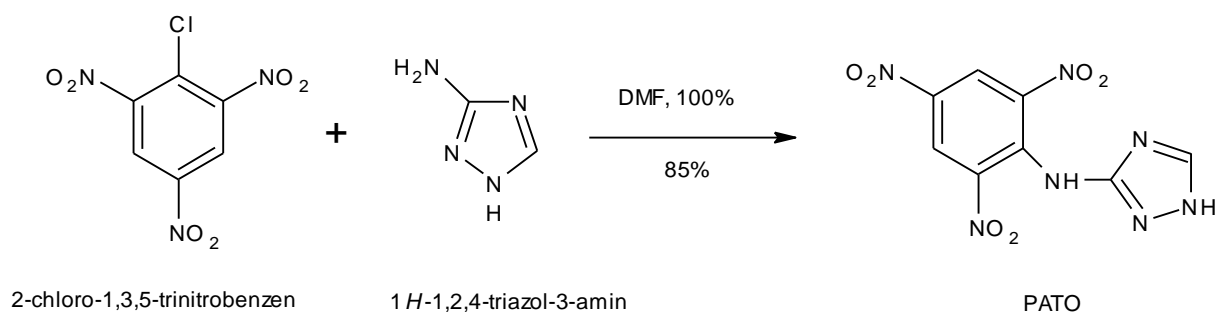


Schéma 17. Syntéza PATO

PATO byla syntetizována poprvé Coburnem [23] v roce 1968 reakcí 3-amino-1,2,4-triazolu s pikrylchloridem. Tato výbušnina s detonační rychlostí $7850 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, s tlakem plynů uvolněných detonací okolo $3,07\cdot 10^5 \text{ Pa}$, je teplotně stabilní do $310 \text{ }^\circ\text{C}$ a málo citlivá [24].

O něco citlivější je sloučenina 1,3-bis(1,2,4-triazol-3-amino)-2,4,6-trinitrobenzen, zvaný rovněž SDATO. Agrawal a spolupracovníci syntetizovali tuto výbušninu reakcí 2 molekul 3-amino-1,2,4-triazolu se styfnylchloridem. (Schéma 18). Detonační rychlost této výbušniny je $7609 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $2,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Teplota tání sloučeniny je $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

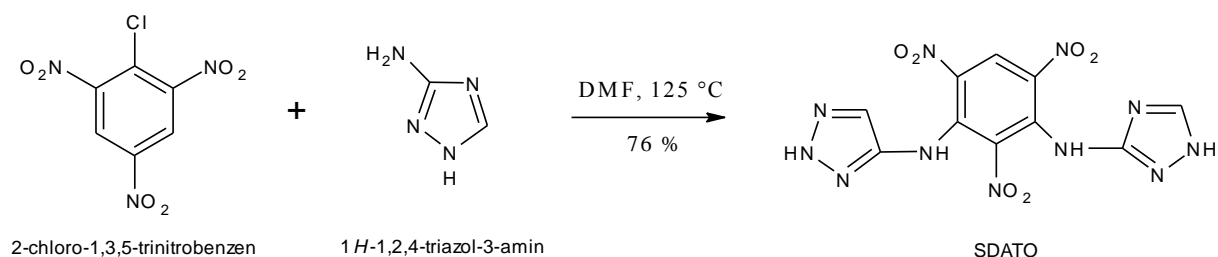


Schéma 18. Syntéza SDATO

Jednou z teplotně nejstabilnějších je *N,N'*-bis(1,2,4-triazol-3-yl)-4,4-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-oktanitroazobenzen, známá jako BTDAONAB. Poprvé byla tato sloučenina syntetizována Agrawalem [25] pomocí tandemové nitrace-oxidace 4-chlor-3,5-dinitroanilinu, následované náhradou chloru 3-amino-1,2,4-triazolem. Detonační rychlost této energetické sloučeniny je $8321 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Schéma 19).

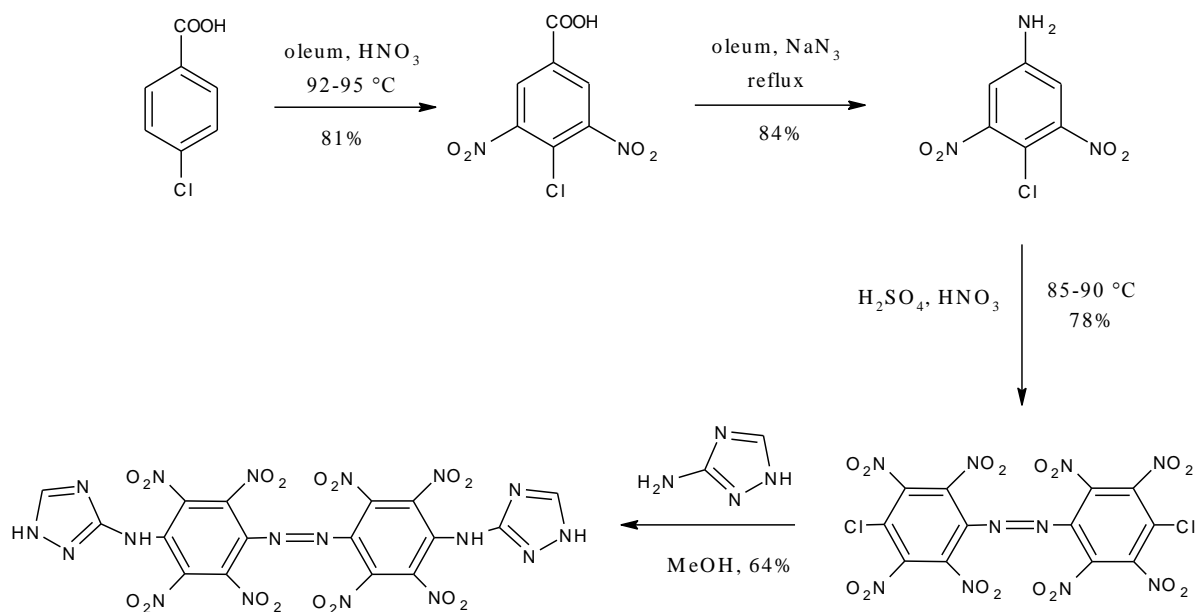


Schéma 19. Syntéza BTDAONAB

Další z významných výbušnin s triazolovým kruhem je ANTA, tedy 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazol. ANTA je citronově žlutá krystalická látka, špatně rozpustná ve vodě, o teplotě tání 244 °C, hustotě 1,82 g·cm⁻³ a slučovacím teple 21,0 kcal·mol⁻¹. Tato výbušnina je málo citlivá k mechanickým i tepelným podnětům. ANTA je vhodná zejména v případech, kdy je potřeba použít výbušninu, u které nehrozí nežádoucí exploze při velkém zrychlení střel, rovněž se používá při konstrukci jaderných zbraní. Denotační rychlost je rovna 8460 m·s⁻¹ a přibližný detonační tlak 3,15·10⁵ Pa. ANTA je termálně stabilní do teploty 250 °C a nárazem neexploduje [26].

ANTA může být syntetizována z 3,5-diamino-1,2,4-triazolu, jeho diazotací a následným zahříváním s kapalným roztokem dusitanu sodného, což vede k 3,5-dinitro-1,2,4-triazolu. Reakce amonné soli 3,5-dinitro-1,2,4-triazolu s hydrátem hydrazinu vede k redukcí jedné nitroskupiny za vzniku 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazolu, tedy ANTA (Schéma 20).

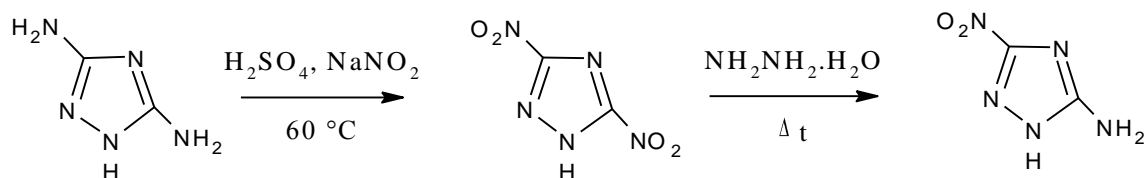


Schéma 20. Syntéza ANTA

Nejdéle studovanou sloučeninou v této skupině je 4,6-bis(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazolyl)-5-nitropyrimidin, tedy DANTNP, připravený Lavalem a Vignanem [27]. Reakcí 2 molekul 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazolu (ANTA) s 4,6-dichloro-5-nitropyridinem za přítomnosti ethanolátu sodného lze připravit právě tento derivát DANTNP.

Detonační rychlost této výbušniny je $8100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tento derivát je stabilnější než samotná ANTA (Schéma 21).

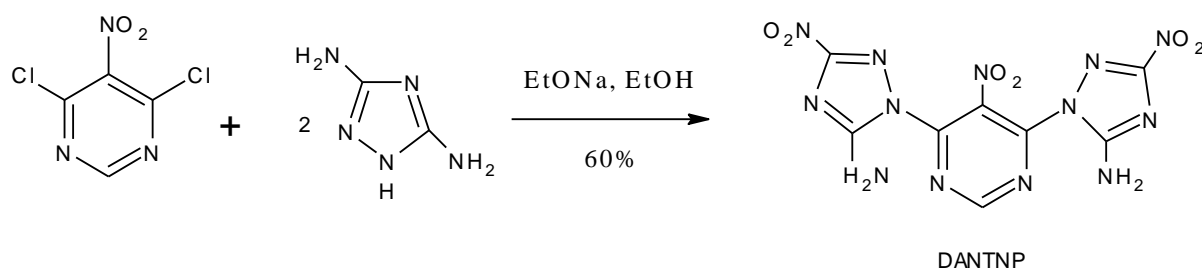


Schéma 21. Syntéza DANTNP

3.3.2. Triazolony

Nejvýznamnějším zástupcem triazolonů je NTO, neboli 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on. NTO lze připravit nitrací 1,2,4-triazolu-5-on (Schéma 22).

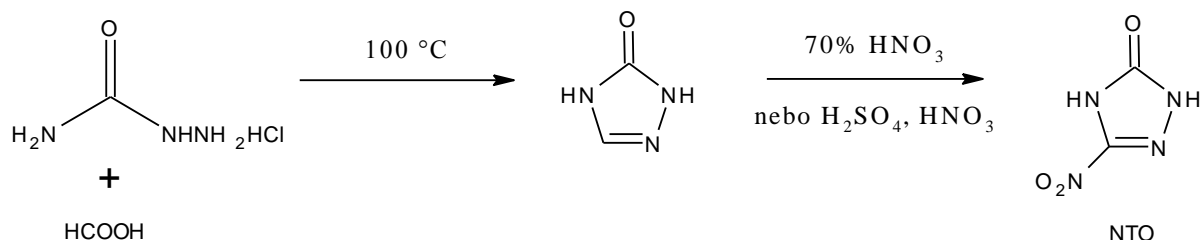


Schéma 22. Syntéza NTO

Jeho vysoká detonační rychlost $8510 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, nízká citlivost, teplota tání $270 \text{ }^\circ\text{C}$ a rovněž snadná příprava z něj dělá často používanou výbušninu [28]. Poprvé byla tato výbušnina použita ve Francii v kombinaci s HMX v plastických trhavinách.

3.4. 6-ti členné cykly 1N (Pyridiny)

Syntéza polynitroderivátů pyridinu elektrofilní aromatickou substitucí je často nemožná z důvodu elektronového deficitu v pyridinovém kruhu. Řešením je zařazení skupiny s volným elektronem do tohoto kruhu, což lze sledovat v průběhu syntézy teplotně stabilní výbušniny 3,5-dinitro-*N,N'*-bis(2,4,6-trinitrofenyl)pyridin-2,6-diamin, zvané PYX (Schéma 23).

Detonační rychlost této výbušniny při hustotě $1,75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ je $7450 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, teplota tání je $460 \text{ }^\circ\text{C}$ a detonační tlak se pohybuje okolo $2,42 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

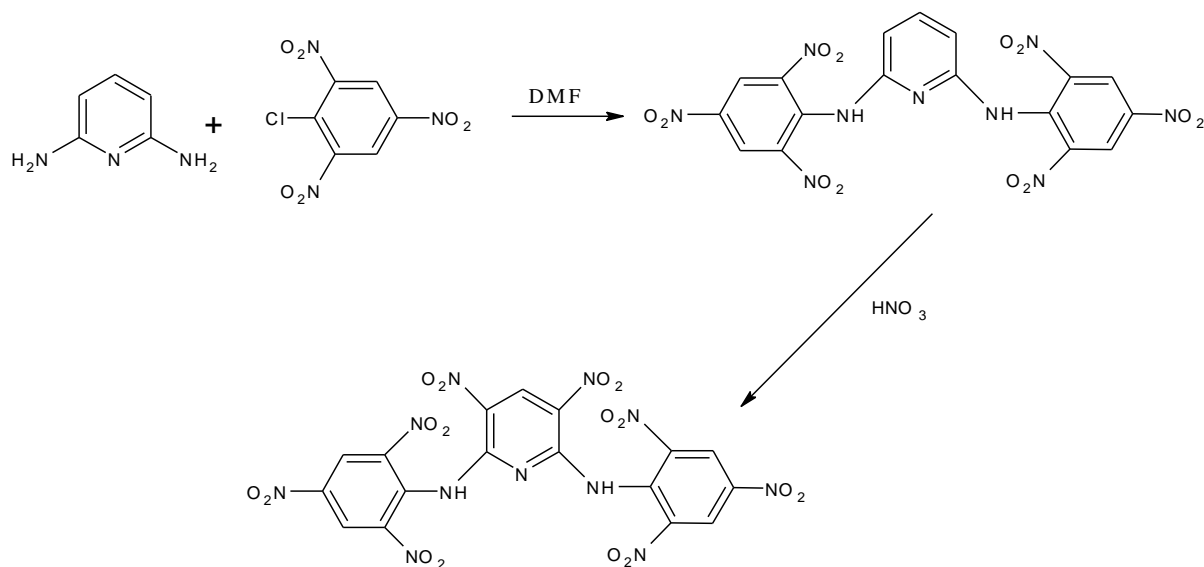


Schéma 23. Syntéza PYX

3.5. 6-ti členné cykly 2N (Pyraziny)

Pyrazinové heterocykly, podobně jako pyrimidinové mají elektronový deficit a je tedy zapotřebí přítomnost skupiny, která dodá elektron pro elektronovou substituci, což lze vidět u syntézy 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazinu, neboli ANPz, kde jedna chloro skupina 2,6-dichloropyrazinu je nahrazena methoxy skupinou a poté probíhá nitrace na 3. a 5. pozici. Následnou reakcí vzniklé sloučeniny s peroxytrifluoroctovou kyselinou lze získat energetickou sloučeninu zvanou 3,5-dinitropyrazin-1-oxid, neboli LLM-105 (Schéma 24).

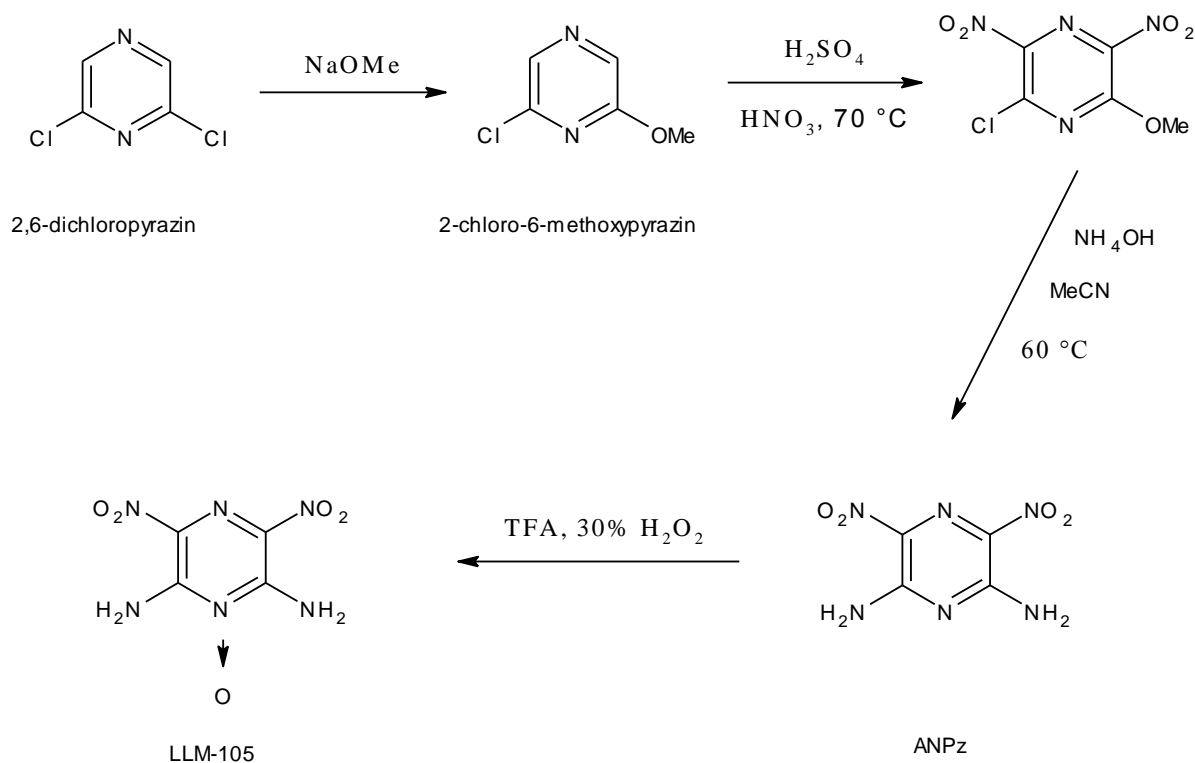


Schéma 24. Syntéza LLM-105

LLM-105 byl poprvé syntetizován v USA, Pagoriem a Transem z Lawrence Livermore National Laboratory. Vykazuje detonační rychlost $8560 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tepelně stabilní je do teploty $354 \text{ }^\circ\text{C}$, odolná proti nárazu i tření. Díky těmto vlastnostem je velice často používanou výbušninou, zejména pro práce, u kterých je zapotřebí nízká citlivost výbušnin.

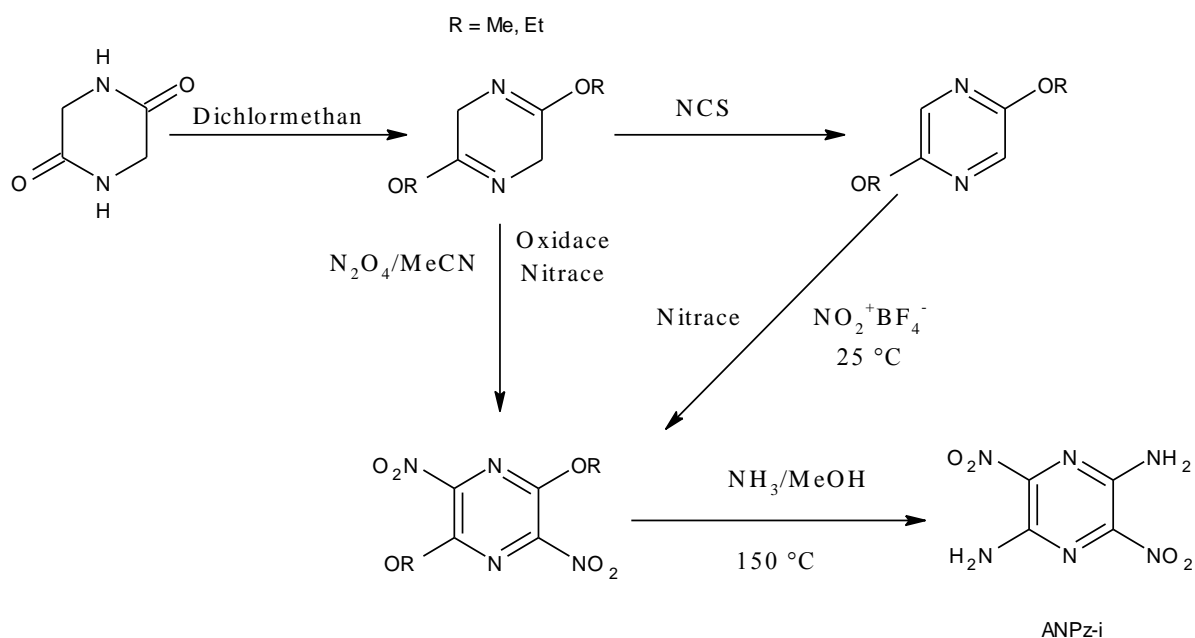


Schéma 25. Syntéza ANPz-i

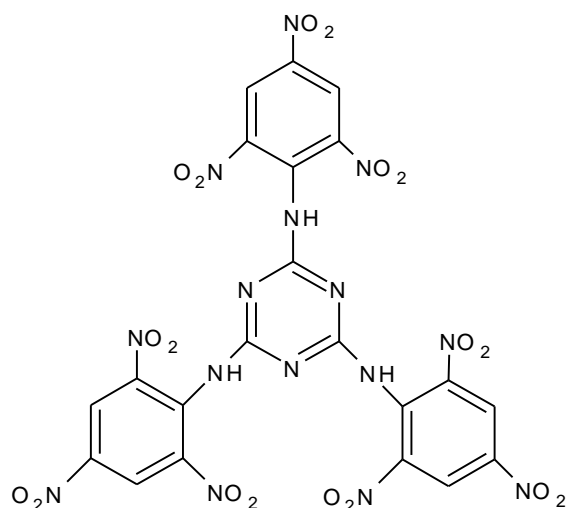
Izomerem ANPz je ANPz-i [29], s tlakem vzniklých při detonaci $34,9 \cdot 10^9 \text{ Pa}$. Syntéza této látky byla poprvé provedena v Rusku. Probíhá ve čtyřech krocích a získaný výtěžek činí okolo 25% (Schéma 25).

3.6. 6-ti členné cykly 3N (Triaziny)

Vědečtí pracovníci z USA, zabývající se syntézou teplotně stabilních látek obsahujících triazinový kruh jako první syntetizovali sloučeninu *N,N',N''*-tris(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin, rovněž TPM (Obr. 8).

Tato sloučenina vykazující teplotní stabilitu do $300 \text{ }^\circ\text{C}$, má rovněž vyšší účinnost než trinitrotoluen. Detonační rychlost je $7420 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Detonační tlak se pohybuje okolo $2,38 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ [30].

TPM lze syntetizovat reakcí anilinu s trichlorotriazinem, následovanou nitrací směsí kyselin.



Obr. 8. TPM

Další významnou výbušninou s triazinovým cyklem je 2,4,6-tris(3,5-diamino-2,4,6-trinitrofenylamino)-1,3,5-triazin, neboli PL-1. Byla připravena reakcí 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazinu s 3,5-dichloroanilinem, následovanou nitrací směsí kyselin (Schéma 26).

PL-1 má značně nízký obsah kyslíku a vysoký obsah dusíku ve své struktuře, dobrou teplotní odolnost. Teplota rozkladu je 335 °C, detonační rychlost při hustotě 2,02 g·cm⁻³ je 7861 m·s⁻¹.

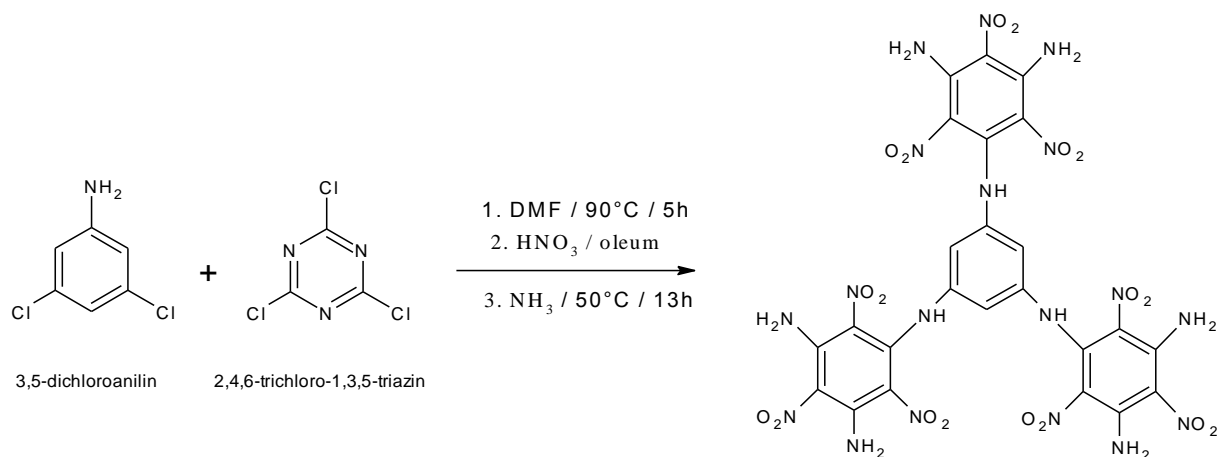


Schéma 26. Syntéza PL-1

3.7. Dibenzotetraazapentaleny

Dibenzotetraazapentalenový kruh je planární systém se šesti elektrony delokalizovanými kolem čtyř dusíkatých atomů [31]. Existují dvě izomerní formy vedoucí k 1,3a,4,6a-(A) a 1,3a,6,6a-(B) seřazení (Obr. 9). Nitroderiváty obou těchto sloučenin jsou termálně stabilní výbušniny.



Obr. 9. Izomerní formy: A, B

Nitroderiváty obou těchto izomerů jsou teplotně stabilní výbušniny.

Izomer A dibenzotetraazapentalenu lze připravit tepelným rozkladem 2-(*o*-azidofenyl)-2*H*-benzotriazolu. Reakcí A izomeru se směsí kyseliny dusičné a sírové lze získat *z*-TACOT (Schéma 27), sloučeninu o teplotě tání 387 °C, hustotě 1,85 g·cm⁻¹ a detonační rychlosti 7250 m·s⁻¹.

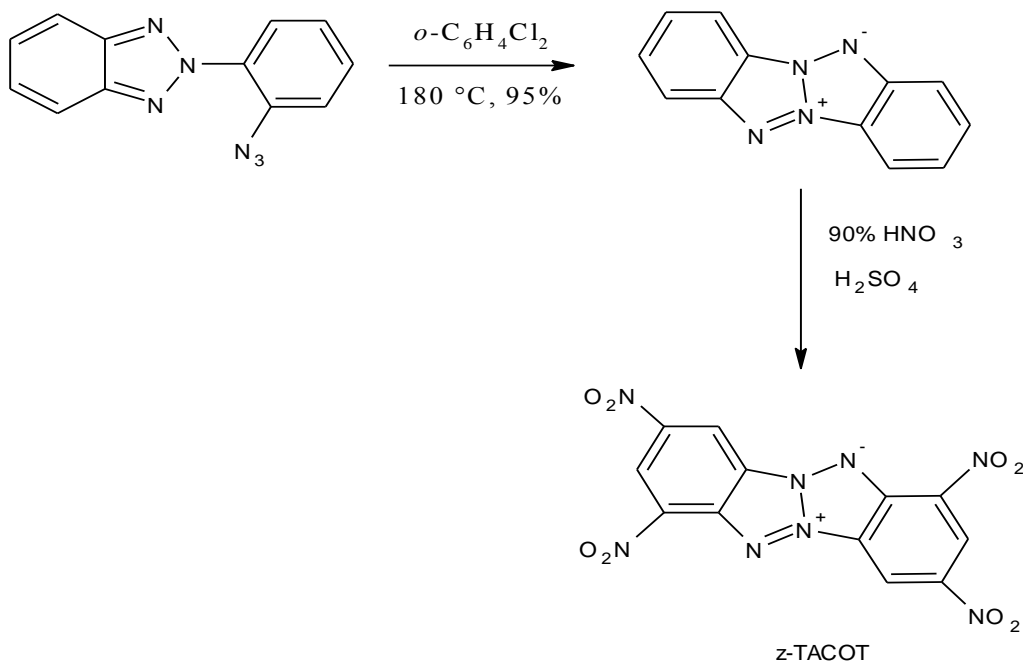


Schéma 27. Syntéza izomeru A a *z*-TACOT

Izomer B lze připravit tepelným rozkladem 1-(*o*-azidofenyl)-2*H*-benzotriazolu. Reakcí izomeru B se směsí kyseliny dusičné a sírové lze získat *y*-TACOT [32]. Jedná se o sloučeninu o hustotě 1,84 g·cm⁻¹, detonační rychlosti 7060 m·s⁻¹, teplotě tání 400 °C a detonačním tlaku 20,2·10⁹ Pa (Schéma 28).

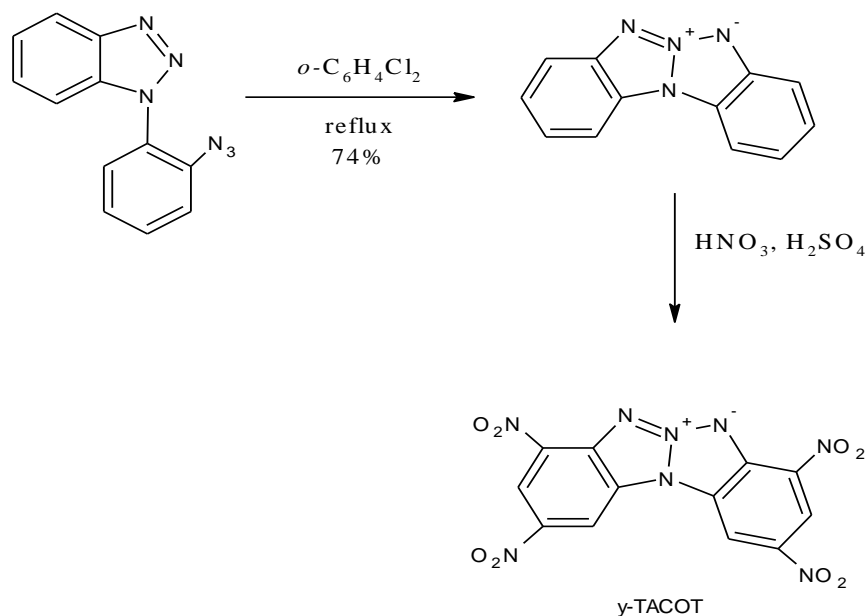


Schéma 28. Syntéza izomeru B a $\gamma\text{-TACOT}$

Obě formy, tedy z-TACOT i $\gamma\text{-TACOT}$ jsou vysoce necitlivé na náraz a vykazují extrémně vysokou teplotní stabilitu. V průmyslu se sloučenina TACOT vyrábí jako směs těchto dvou izomerů. Její syntéza je kratší než syntéza jednotlivých typů izomerů.

Průmyslně vyráběná směs má detonační rychlost $7250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ při hustotě $1,64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. TACOT může být rovněž produkován ve formě plastické trhavinu PBX.

4. ZÁVĚR

Byla zpracována rešerše na téma polynitrovaných heterocyklických sloučenin. V této práci byly shrnuty nejznámější a nejpoužívanější výbušné látky, ale rovněž látky, jejichž možnost přípravy se teprve odkrývá. Kromě základních fyzikálně chemických vlastností zde byly naznačeny rovněž výbušné vlastnosti a přípravy těchto látek.

Nejžádanějšími výbušninami jsou látky s vysokou teplotní stabilitou a nízkou citlivostí na náraz. Díky těmto vlastnostem jsou do budoucna perspektivní zejména látky řadící se mezi pyrazoly jako je 4-amino-3,5-dinitropyrazol, neboli LLM-116, která má kromě již zmíněných vlastností také vysokou hustotu a slučovací teplo. Dále pak látky ze skupiny triazolů, kam řadíme *N*-(2,4,6-trinitrofenyl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-amin, neboli PATO.

V praxi velice často používanou výbušninou je 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on, tedy NTO a to z důvodu snadné přípravy, nízké citlivosti a vysoké detonační rychlosti. Z hlediska vysoké stability je nutné připomenout rovněž 3,5-dinitropyrazin-1-oxid, tedy LLM-105, který je také velmi dobře odolný proti nárazu a tření.

Naopak méně častěji využívanými látkami z důvodu jejich vysoké citlivosti na náraz je například 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan, tedy DADNBF.

Z důvodu vysokých nároků na vlastnosti výbušnin se přípravou látek s co nejlepšími vlastnosti zabývají stále nové výzkumy, které hledají látky se snadnou a cenově přijatelnou přípravou, které by zároveň splňovaly tyto nároky na vlastnosti.

5. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ADNBF	7- amino-4,6-dinitrobenzofuroxan
ANF	3- amino-4-nitrofurazan
ANPz	2,6-diamino-3,5-dinitropyrazin
ANTA	3- amino-5-nitro-1,2,4-triazol
ANTI	Amonná sůl 2,4,5-trinitroimidazolu
BPAF	<i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trinitrofenyl)-1,2,5-oxadiazol-3,4-diamin
BTDAONAB	<i>N,N'</i> -bis(1,2,4-triazol-3-yl)-4,4-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'- oktanitroazobenzen
BTF	Benzentrifuroxan
DAAF	4,4-diamino-3,3'-azofurazan
DADNBF	5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan
DAF	1,2,5-oxadiazol-3,4-diamin
DANTNP	4,6-bis(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazolyl)-5-nitropyrimidin
DDF	4,4dinitro 3,3-diazenofuraxan
DNBF	4,6-dinitrobenzofuroxan
2,4-DNI	1 <i>H</i> -imidazol-2,4-diamin
DNF	3,4-dinitro-1,2,5-oxadiazol
DNFX	3,4-dinitrofuroxan
DNPP	3,6-dinitro-1,4-dihydropyrazolo[4,3- <i>c</i>]pyrazol
DPO	2,5-bis(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,4-oxadiazol
LLM-105	3,5-dinitropyrazin-1-oxid
LLM-119	3,6-dinitropyrazolo[4,3- <i>c</i>]pyrazol-1,4-diamin
LLM-116	4-amino-3,5-dinitropyrazol
NOTO	[4-nitro-(1,2,5)oxadiazolyl]-5 <i>H</i> -[1,2,3]triazolo[4,5- <i>c</i>][1,2,5]oxadiazol
NTO	3-nitro-1,2,4-triazol-5-on
PATO	<i>N</i> -(2,4,6-trinitrofenyl)-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-amin

PL-1	2,4,6-tris(3,5-diamono-2,4,6-trinitrofenylamino)-1,3,5-triazin
PYX	3,5-dinitro- <i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trinitrofenyl)pyridin-2,6-diamin
SDATO	1,3-bis(1,2,4-triazol-3-amino)-2,4,6-trinitrobenzen
TMHI	1,1,1-trimethylhydraziniumjodid
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
TPM	<i>N,N',N''</i> -tris(2,4,6-trinitrofenyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin

6. LITERATURA

- [1] Agrawal J.P., Hodgson, R.D.: *Organic Chemistry of Explosives*. Wiley, Chichester 2007, 327.
- [2] Shevelev S. A., Daliger I. L., Shkineva T. K., Ugrak B. I., Gulevskaya V. I., Kanishchev M. I.: Synthesis, Transformations, and Physicochemical Properties of Nitro Derivates of 1*H*,4*H*-pyrazolo[4,3-*c*]pyrazole. *Russ. Chem. Bull.* 1993, 42(6), 1063.
- [3] Ref. 1, p. 327.
- [4] Schmidt R. D., Lee G. S., Pagoria P.F., Mitchell A.R.: Synthesis od 4-amino-3,5-dinitro-1*H*-pyrazole Using Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen. *J. Heterocycl. Chem.* 2001, 38, 1227
- [5] Ref. 1, p. 329.
- [6] Badgujar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., Mahulikar P.P.: Advances in Science and Technology of Modern Energetic Materials. *J. Hazard. Mater.* 2008, 151, 292.
- [7] Bhaumik K., Akamanchi K. G.: 2,4-Dinitroimidazole: Microwave Assisted Synthesis and Use in Synthesis of 2,3-Dihydro-6-nitroimidazol[2,1-*b*]oxazole Analogues with Antimycobacterial Activity. *J. Heterocycl. Chem.* 2004, 41, 51.
- [8] Ref. 1, p. 330.
- [9] Agrawal J.P.: Recent Trends in High-energy Materials. *Prog. Energ. Combust. Sci.* 1998, 24, 6.
- [10] Gui-xiang W., Chun-hong S, Xue-dong G.: A Theoretical Study on the Structure and Properties of DPO (2,5-dipikryl-1,2,4-oxadiazole). *J. Mol. Struct.: Theochem* 2008, 869, 98.
- [11] Sikder A.K., Sikder N.: A Rewiew of Advanced High Performance, Insensitive and Thermally Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications. *J. Hazard. Mater.* 2004, 112, 6.
- [12] Pagoria P.F., Mitchell A.R., Schmidt, R.D., Lee, G.S.: A Review of Energetic Material Synthesis. *Thermochim. Acta*, 2002, 384, 187.
- [13] Ref. 1, p. 332.
- [14] Ref. 10, p. 7.
- [15] Ref. 1, p. 333.
- [16] Kauman R., Picard J.P.: The Furoxans. *Chem. Rev.* 1959, 59, 429.
- [17] Godovikova T. I., Rakitin O. A., Golova S. O., Vozchikova S. A., Povorin M. V., Khmel'nitskii L. I.: Synthesis and Nucleophilic Substitution Reactions of 3,4-dinitrofuroxan. *Chem. Heterocyclic. Comp.* 1994, 4, 1.

- [18] Ref. 9, p. 7.
- [19] Katritzky A. R., Gordeev M. F.: Heterocyclic Rearrangements of Benzofuroxans and Related Compounds. *Heterocycles* 1993, 35, 483.
- [20] Ref. 1, p. 336.
- [21] Vávra P., Jalový Z.: New Energetic Materials of *N*-heterocyclic Group. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A.* 2003, 9, 9.
- [22] Ref. 1, p. 338.
- [23] Ref. 9, p. 11.
- [24] Melihal, Sikder A. K., Sikder N., Agrawal J. P.: *N,N'*-bis(1,2,4-triazol-3-yl)-4,4-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazobenzene (BTDAONAB): A New Thermally Stable Insensitive High Explosive. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2004, 11, 516.
- [25] Lee K. Y., Storm C. B., Hiskey M. A., Coburn M. D.: An Improved Synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole (ANTA), a Useful Intermediate for the Preparation of Insensitive High Explosives. *J. Energet. Mater.* 1991, 9, 415.
- [26] Ref. 1, p. 342
- [27] Ref. 9, p. 8.
- [28] Millar R. W., Hamid J., Endsor R.: Selection and Synthesis of Energetic Heterocyclic Compounds Suitable for Use in Insensitive Explosive and Propellant Compositions. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2008, 1, 66.
- [29] Ref. 6, p. 297.
- [30] Balachari D., Trudell L.: Synthesis of New Dipyridotetraazapentalenes. *Tetrahedron Lett.* 1997, 50, 8607-8610.
- [31] Prince E. R. Jr.: Enthalpies of Formation and Calculated Detonation Properties of Some Thermally Stable Explosives. *J. Chem. Eng. Data.* 1976, 21, 16.
- [32] Balachari D., Stevens E. D., Trudell M. L.: Synthesis, Thermal Stability and Impact Stability of Novel Tetranitro-Dipyridotetraazapentalene Derivatives. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2000, 25, 75.