



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232322

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 20 12 82
(21) (PV 9379-82)

(51) Int. Cl.³

G 01 N 33/22
G 01 N 24/08

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 07 86

(75)

Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, MLYNÁRIK VLADIMÍR ing. CSc.,
GOLJER IGOR ing. CSc., BRATISLAVA, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA

(54) Stanovenie detonačných rýchlostí

Stanovenie detonačných rýchlostí termodynamicky nestabilných organických zlúčenín pomocou ¹³C NMR. Vhodné pre aplikáciu najmä v oblasti syntézy nových termodynamicky nestabilných organických zlúčenín, možnosť využitia i v kriminalistickej praxi.

Vynález sa týka stanovenia detonačných rýchlostí termodynamicky nestabilných organických zlúčenín pomocou ^{13}C NMR spektroskopie.

Detonačná rýchlosť D pri dostatočne veľkom priemere nálože je jednou z najdôležitejších charakteristík výbušín. Pre danú mernú hmotnosť nálože je spoľahlivou fyzikálno-chemickou konštantou tej ktorej výbušiny - obecné termodynamicky nestabilnej zlúčeniny. Metódy merania detonačných rýchlostí síce zaznamenali v poslednom desaťročí búrlivý rozvoj a v súčasnosti dávajú výsledky s presnosťou 1 m.s^{-1} , sú však drahé a pracné; okrem toho je pre jedno meranie treba minimálne 20 g vzorky výbušiny a merania môžu byť realizované iba v objektoch k tomu účelu postavených.

Uvedené nedostatky experimentálnych metód merania detonačných rýchlostí motivovali aktivitu v oblasti výpočtových metód získania hodnôt D (kritický prehľad viď B. N. Kondrikov a V. N. Šapoval: Trudy Mosk. chim. technol. inst. im. Mendeleeva, 1979, vypusk 104, 122-129, alebo jednu z posledných prác R. Sundararajan a S. R. Jain: Combust. Flame, 1982, 45, 47-52). Aj keď nejpropracovanejšie výpočtové metódy dávajú v súčasnosti výsledky s chybou 1-3 %, ich spoločným znakom je praktická nemožnosť aplikácie na organické zlúčeniny, ktoré okrem kyslíka, dusíka a/alebo fluóru obsahujú v molekule ešte ďalší heteroatóm.

Citované a iné nedostatky odstraňuje tento vynález, podľa ktorého je stanovenie detonačných rýchlostí D organických výbušín, obecné termodynamicky nestabilných organických zlúčenín, realizované pomocou ^{13}C NMR spektroskopie a to prostredníctvom kalibračných kriviek, zostrojených pre skupiny zlúčenín so spoločným molekulárno-štruktúrnym znakom vynášaním sumy chemických posunov ^{13}C v molekule, s výhodou vynášaním pomeru tejto sumy ku korešpondujúcej molekulovej hmotnosti, proti korešpondujúcim hodnotám detonačných rýchlostí, s výhodou proti logaritmom týchto rýchlostí.

Výhodou tohto vynálezu je predovšetkým možnosť špecifikácie detonačnej rýchlosti už pri špecifikácii molekulárnej štruktúry pomocou ^{13}C NMR spektroskopie; postup podľa tohto vynálezu je preto aplikovateľný najmä v oblasti syntézy nových termodynamicky nestabilných organických zlúčenín, môže však byť užitočný i pre kriminalistickú prax. Postupom podľa tohto vynálezu je možné špecifikovať detonačnú rýchlosť organických zlúčenín, obsahujúcich okrem dusíka, kyslíka a/alebo fluóru aj iné heteroatómy v molekule. Z hľadiska veľkosti navážky je postup podľa tohto vynálezu semimikro metódou. Oproti súčasným meriacim technikám detonačných rýchlostí sa postup podľa tohto vynálezu ďalej vyznačuje jednoduchosťou postupu, vysokou bezpečnosťou práce a možnosťou realizácie v bežných NMR spektroskopických laboratóriách.

Postup podľa tohto vynálezu nebol doposiaľ popísaný, je dokumentovaný nasledujúcimi príkladmi, ktoré však, najmä v oblasti zostrojovania kalibračných kriviek, v žiadnom prípade nevyklúčujú možnú variabilitu tohto postupu.

P r í k l a d 1

^{13}C spektra boli získané pomocou prístroja FX-60 firmy JEOL, ktorý pracoval s frekvenciou 15,04 MHz a so šumovým decouplingom protónov. Sledované vzorky boli vyšetrované vo forme roztokov v deuterovanom dimetylsulfoxide, ktoré obsahovali 0,1 mólu zlúčeniny na 1 000 ml roztoku. Niektoré ^{13}C NMR spektroskopické údaje, prezentované v ďalšom, boli prevzaté z literatúry. Všetky spektroskopické údaje sú vzťahované k tetrametylsilanu.

Hodnoty detonačných rýchlostí D pre sledované zlúčeniny typu C-H-N-O boli vypočítané pomocou semiempirických vzťahov Kamleta a Jacobsa /Journal of Chem. Phys. 1968, 48, 23) a korešpondujú maximálnym merným hmotnostiam týchto zlúčenín.

V nasledujúcom sú prezentované získané, alebo z literatúry prevzaté NMR-údaje, vypočítané hodnoty D a hodnoty molekulových hmotností M .

1/ Nitrobenzén

$$M = 123,11$$

$$D = 4,47 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1	147,8
2,6	122,8
3,5	129,1
4	134,6

prevzaté z práce V. M. Novikova a kol. deponovanej vo VINITI No. 1115-78, anotovanej v Žurnal fiz. chim., 53, 251 /1979/;

2/ 1,2-dinitrobenzén

$$M = 168,11$$

$$D = 6,42 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,2	142,3
3,6	125,1
4,5	133,9

získané prepočtom z údajov v práci M. Mägi: Izv. akad. nauk Est. SSR, 20, 364 /1971/ - pôvod. delta ku CS₂

3/ 1,3-dinitrobenzén

$$M = 168,11$$

$$D = 6,38 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3	147,8
2	118,2
4,6	129,1
5	131,5

prevzaté z práce V.M. Novikova a kol. deponovanej vo VINITI No. 1115-78, anotovanej v Žurnal fiz. chim., 53, 251, /1979/;

4/ 1,4-dinitrobenzén

$$M = 168,11$$

$$D = 6,50 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,4	150,7
2,3,5,6	125,0

prevzaté z práce V. M. Novikova a kol. deponovanej vo VINITI No. 1115-78, anotovanej v Žurnal fiz. chim., 53, 251 /1979/;

5/ 1,3,5-trinitrobenzén

$$M = 213,11$$

$$D = 7,42 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3,5	148,3
2,4,6	123,8

prevzaté z V. M. Novikov a kol. deponované vo VINITI No. 1115-78, anotované v Žurnal fiz. chim., 53, 251 /1979/;

6/ 1,2,4-trinitrobenzén

$$M = 213,11$$

$$D = 7,53 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1	149,2
2	144,7
3	121,2
4	152,3
5	129,5
6	127,4

prevzaté z V. M. Novikov a kol., deponované vo VINITI No. 1115-78, anotované v Žurnal fiz. chim., 53, 251 /1979/;

7/ 1,2,3,5-tetranitrobenzén

$$M = 258,10$$

$$D = 8,16 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3	141,7
2	136,0
4,6	125,3
5	155,7

prevzaté z V. M. Novikov a kol., deponované vo VINITI No. 1115-78, anotované v Žurnal fiz. chim., 53, 251 /1979/;

8/ pentanitrobenzén

$$M = 303,10$$

$$D = 8,62 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,5	158,1
2,4	154,7
3	142,0
6	137,5

prevzaté z V. M. Novikov a kol., deponované vo VINITI No. 1115-78, anotované v Žurnal fiz. chim., 53, 251;

9/ hexanitrobenzén

$$M = 348,10$$

$$D = 9,37 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1 až 6	138,8

prepočet údajov z M. Mägi: Izvest. akad. nauk Est. SSR, Chim., geol, 20, 364 /1971/;

10/ 1-nitronaftalén

$$M = 173,17$$

$$D = 3,88 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/	poloha	delta /ppm/
1	147,0	6	127,9
2	124,5	7	130,1
3	125,2	8	122,9
4	135,3	9	125,1
5	129,5	10	134,9

prevzaté z B. Mechin a kol.: Org. Mang. Resonance, 14, 79 /1980/;

11/ 1,5-dinitronaftalén

M = 218,17

D = 5,52 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,5	148,2
2,6	125,5
3,7	128,9
4,8	129,1
9,10	126,0

12/ 1,8-dinitronaftalén

M = 218,17

D = 5,38 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,8	145,7
2,7	127,9
3,6	127,7
4,5	135,4
9	116,1
10	135,7

prevzaté z B. Mechin a kol.: Org. Magn. Resonance 14, 79 /1980/;

13/ 1,4,5,-trinitronaftalén

M = 263,17

D = 6,27 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/	poloha	delta /ppm/
1	150,6	6	129,4
2	124,9	7	130,8
3	127,6	8	129,2
4	147,6	9	127,0
5	145,9	10	117,4

prevzaté ako 1,5- a 1,8-dinitronaftalény;

14/ 1,3,8-trinitronaftalén

M = 263,17

D = 6,33 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/	poloha	delta /ppm/
1	146,5	6	129,9
2	121,3	7	131,1
3	146,3	8	145,2
4	130,9	9	118,4
5	137,7	10	135,1

prevzaté z B. Mechin a kol.: Organ. Magn. Resonance 14, 79 /1980/;

15/ 1,4,5,8-tetranitronaftalén

M = 308,16

D = 7,30 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,4,5,8	146,9
2,3,6,7	128,0
9,10	117,9

16/ 2,2',4,4',6,6'-hexanitrobifenyl

M = 424,19

D = 7,50 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,1'	126,0
2,2',6,6'	148,2
3,3',5,5'	125,2
4,4'	148,7

17/ 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-nonanitro-m-terfenyl

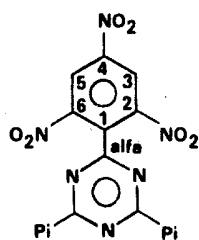
M = 635,30

D = 7,61 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,1''	125,9
2,2'',6,6''	148,4
3,3'',5,5''	125,4
4,4''	148,0
1',5'	123,5
2',4'	149,2
3'	126,0
6'	149,5

18/ 2,4,6-tris/2,4,6-trinitrofenyl/-1,3,5-triazín

M = 714,35

D = 7,08 km.s⁻¹¹³C NMR

poloha	delta /ppm/
alfa	170,2
1	127,8
2,6	148,5
3,5	125,3
4	149,1

kde Pi = 2,4,6-trinitrofenyl

19/ 1-metyl-2,4,6-trinitrobenzén

M = 227,13

D = 7,02 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
metyl	15,1
1	133,1
2,6	150,9
3,5	122,7
4	145,8

20/ 1,3-dimetyl-2,4,6-trinitrobenzén

M = 241,16

D = 6,71 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
metyl	13,9
1,3	129,2
2	148,5
6,4	147,4
5	121,9

21/ 1,3,5-trimetyl-2,4,6-trinitrobenzén

M = 255,19

D = 6,17 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
metyl	12,6
1,3,5	124,4
2,4,6	149,5

22/ 1,3-dichlór-2,4,6-trinitrobenzén M = 281,99

D = nepočítaná

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3	129,5
2	151,2
4,6	148,0
5	116,4

prevzaté z B. W. Harris: Report LA-7572, Los Alamos Sci. Lab., Univ. of California, Los Alamos, April 1979;

23/ 1,3,5-trichlór-2,4,6-trinitrobenzén

M = 316,44

D = nepočítaná

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3,5	122,7
2,4,6	146,4

prevzaté z B. W. Harris: Report LA-7572, Los Alamos Sci. Lab., Univ. of California, Los Alamos, April 1979;

24/ 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylamin

M = 439,21

D = 7,20 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,1'	142,0
2,2',6,6'	138,7
3,3',5,5'	124,4
4,4'	132,0

25/ 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylmetán

M = 438,22

D = 7,29 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
metylén	40,0
1,1'	129,5
2,2',6,6'	150,5
3,3',5,5'	123,9
4,4'	147,0

26/ α,β -Bis/2,4,6-trinitrofenyl/-etán

M = 452,25

D = 7,12 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
α,β	27,1
1	133,2
2,6	150,9
3,5	123,2
4	146,6

27/ 2,2',4,4',6,6'-hexanitrooxanilid

M = 510,24

D = 7,34 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta/ppm/
karbonyly	157,1
1,1'	128,4
2,2',6,6'	144,7
3,3',5,5'	125,0
4,4'	143,6

28/ 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylsulfid

M = 456,25

D = nepočítaná

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,1'	125,7
2,2',6,6'	151,5
3,3',5,5'	124,4
4,4'	147,8

29/ 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodifenylsulfón

M = 488,25

D = nepočítaná

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,1'	121,1
2,2',6,6'	148,5
3,3',5,5'	124,1
4,4'	143,5

30/ 1-Amino-2,4,6-trinitrobenzén

M = 228,12

D = 7,50 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1	143,6
2,6	134,2
3,5	128,1
4	132,7

31/ 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzén

$$M = 243,13$$

$$D = 7,71 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/ ^a	delta /ppm/ ^b
1,3	145,9	146,9
2	122,4	123,5
4,6	122,0	123,0
5	131,8	132,8

hodnoty "a" namerané, hodnoty "b" prevzaté z B. W. Harris: Report LA-7572, Los Alamos Sci. Lab., University of California, Los Alamos, April 1979;

32/ 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzén

$$M = 258,15$$

$$D = 7,95 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR - v prostředí kyseliny sírovéj:

a/ solvatovaná forma zlučeni

poloha	delta /ppm/
1	155,7
2,4	114,5
3,5	152,7
6	84,8

b/ nesolvatovaná forma zlučeni

poloha	delta /ppm/
1,3,5	151,6
2,4,6	114,3

oboje prevzaté z B. W. Harris: Rep. LA-7572, Los Alamos Sci. Lab., Univ. of California, Los Alamos, April 79. Pre ďalšie úvahy braná nesolvatovaná forma zlučeni.

33/ benzotrifuroxán

$$M = 252,10$$

$$D = 8,11 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3,5	141,3
2,4,6	102,7

prevzaté z B. W. Harris: Report LA-7572, Los Alamos Sci. Lab., Univ. of California, Los Alamos, April 1979;

34/ 1-hydroxi-2,4,6-trinitrobenzén

$$M = 229,10$$

$$D = 7,57 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/ ^a	delta /ppm/ ^b
1	160,2	159,5
2,6	141,9	142,5
3,5	125,4	126,2
4	126,4	127,2

hodnoty "a" namerané, hodnoty "b" prevzaté z B. W. Harris: Rep. LA-7572, Los Alamos Sci. Lab., Univ. of California, Los Alamos, April 1979;

35/ 1,3-dihydroxi-2,4,6-trinitrobenzén

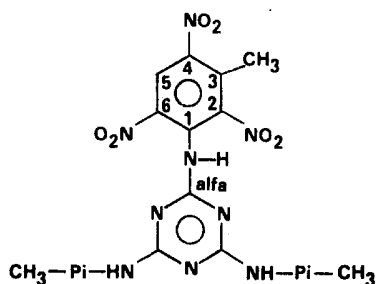
$$M = 245,09$$

$$D = 7,70 \text{ km.s}^{-1}$$

¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,3	159,7
2	141,8
4,6	142,2
5	125,7

36/ 2,4,6-tris/3-metyl-2,4,6-trinitrofenylamino/-1,3,5-triazín

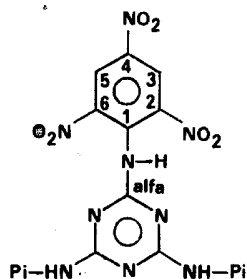


M = 801,47
D = 6,84 km.s⁻¹
¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
metyl	15,0
alfa	163,1
1	131,3
2	149,3
3	129,1
4	143,6
5	123,1
6	146,2

kde CH₃-Pi- je 3-metyl-
2,4,6-trinitrofenyl;

37/ 2,4,6-tris/2,4,6-trinitrofenylamino/-1,3,5-triazín

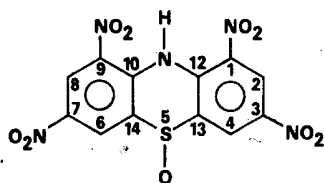


M = 759,39
D = 7,28 km.s⁻¹
¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
alfa	162,4
1	130,9
2,6	145,2
3,5	124,4
4	143,1

kde Pi je 2,4,6-trinitrofenyl;

38/ 1,3,7,9-tetranitrofentiazín-5-oxid



M = 394,34
D = nepočítaná
¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,9	137,1
2,8	123,9
3,7	141,2
4,6	124,9
13,14	125,8
10,12	135,6

39/ 1,3,7,9-tetranitrofentiazín-5,5-dioxid

M = 410,34
D = 6,50 km.s⁻¹ - převzaté z S. Zeman: Thermochim.
Acta 41, 199 /1980/;
¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,9	136,5
2,8	125,4
3,7	141,0
4,6	124,4
10,12	136,7
13,14	124,0

40/ 1,3,7,9-tetranitrofenoxazín

M = 362,30

D = 6,80 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
1,9	141,2
2,8	117,3
3,7	144,6
4,6	114,3
10,12	142,6
13,14	163,4

41/ 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexán

M = 222,11

D = 8,88 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
2,4,6	61,28

42/ 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacykloktán

M = 296,15

D = 9,13 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
2,4,6,8	63,26

43/ 1,5-endometylén-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacykloktán

M = 218,17

D = 7,13 km.s⁻¹¹³C NMR:

poloha	delta /ppm/
endometylén	65,06
2,4,6,8	68,56

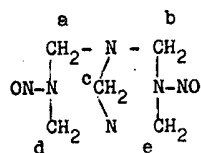
44/ 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacykloktán

M = 186,17

D = 6,68 km.s⁻¹¹³C NMR:

syn-konformácia:

poloha	delta /ppm/
a,b	60,7
d,e	69,4
c	68,1



/pokračovanie/

anti-konformácia	
poloha	delta /ppm/
a,e	59,9
b,d	70,1
c	68,4

údaje pre syn- a anti-konformáciu prevzaté z A. T. Nielsen a kol.: J. Org. Chem. 44, 1678 /1979/;

45/ 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexán

$$M = 174,12$$

$$D = 7,45 \text{ km.s}^{-1}$$

^{13}C NMR:

symetrická molekula

poloha	delta /ppm/
2,4,6	55,4

asymetrická molekula

poloha	delta /ppm/
2	46,2
4	56,8
6	65,4

údaje pre oba druhy molekúl prevzaté z A. T. Nielsen: J. Org. Chem. 44, 1678 /1979/;

46/ N-monometylamóniumnitrát

$$M = 94,07$$

$$D = 7,00 \text{ km.s}^{-1}$$

^{13}C NMR:

poloha	delta /ppm/
metyl	25,19

Pr í k l a d 2

Pri vyšetovaní vzájomného vzťahu chemických posunov ^{13}C a hodnôt detonačných rýchlostí D bolo nájdené, že je najlepšie definovaný reláciou

$$\ln D = b \left[\frac{\text{Suma delta}}{M} \right] + a$$

kde Suma delta je súčet chemických posunov ^{13}C v molekule danej zlúčeniny a M je korešpondujúca molekulová hmotnosť.

Pre súbor sledovaných zlúčenín z príkladu 1 nadobúda relácia I niekoľko konkrétnych tvarov, v ďalšom označovaných priamka A, priamka B, atď.

Priamka A

Združuje dáta pre zlúčeniny 2 až 9 a 11 až 18, teda pre di- až polynitrované nekondenzované a kondenzované aromáty, včítanie samotného benzénu. V prípade zlúčeniny 18 sa jedná o derivát, ktorého centrálnym skeletom je s-triazínový cyklus. S priamkou nekorelujú údaje pre mononitroderiváty 1 a 10; je možné sa domnievať, že nitroaromáty s kyslíkovým koeficientom menším ako 0,15 s priamkou A korelovať nebudú /kyslíkový koeficient viď V. I. Pepekina kol.: Doklady akademii nauk SSSR, 232, No. 04, 852 (1977)/. Metódou najmenších štvorcov bolo pre túto priamku nájdené:

$$b = -0,1485 \pm 0,0044$$

$$a = 2,5894 \pm 0,0194$$

korelačný koeficient = 0,9940
rozptyl = 0,0003
smerodatná odchylka = 0,0171

Priamka B

Je tvarom relácie I pre zlúčeniny 5, 19, 20, 21, 25, 26, 36 a 37. Je to skupina zlúčenín, kde substituenty, pomyslné zavedené do molekuly zlúčeniny 5, ovplyvňujú elektro-novú hustotu benzénových jadier indukčným efektom; v prípade zlúčenín 36 a 37, obsahujú-cich v molekule aminickú funkciu, je pravdepodobne konjugačný efekt tejto funkcie potlače-ný sterickými vplyvmi. Pre priamku bolo nájdené:

$b = 0,3217 \pm 0,0520$
 $a = 0,7560 \pm 0,1932$
korelačný koeficient = 0,9094
rozptyl = 0,0006
smerodatná odchylka = 0,0247

Priamka C

Združuje zlúčeniny 5, 24, 27, 28 a 29. Za použitia hodnoty D pre zlúčeninu 22 (viď S. Zeman: Thermochim. Acta 41, 199 /1980/) je vidieť, že polohou v danom súradnicovom systéme sa bod pre túto zlúčeninu veľmi blíži priamke C. Jedná sa o deriváty zlúčeniny 5, obsahujúce substituenty /môstikové spojenia/, schopné interakcie s pí-elektrónovým systé-mom benzénového jadra konjugačným mechanizmom a v prípade atómov síry aj vakantnými d-orbi-talmi. Pre túto priamku bolo nájdené:

$b = 0,1131 \pm 0,0244$
 $a = 1,5598 \pm 0,0865$
korelačný koeficient = 0,9179
rozptyl = 0,0004
smerodatná odchylka = 0,0192

Priamka D

Združuje deriváty zlúčeniny 5, obsahujúce v molekule hydroxi alebo aminoskupiny; výborne s ňou korelujú údaje pre zlúčeninu 33. Z toho vyplýva, že sa jedná o skupinu zlúče-nín, vyznačujúcich sa výraznou interakciou substituentov so zbytkom molekuly konjugačným mechanizmom. Pre túto priamku bolo nájdené:

$b = -0,0920 \pm 0,0149$
 $a = 2,3541 \pm 0,0510$
korelačný koeficient = 0,9396
rozptyl = 0,0001
smerodatná odchylka = 0,0118

Priamka E

Združuje zlúčeniny s metylénaminovými stavebnými jednotkami v molekule, pričom na dusíku týchto jednotiek je viazaný ligand alebo funkčná skupina s centrálnym dusíkovým ató-mom v maximálnom oxidačnom stupni; sú to konkrétne zlúčeniny 41, 42 a 46. Pre túto priamku bolo nájdené:

$b = 0,4396 \pm 0,0222$
 $a = 1,8287 \pm 0,0157$
korelačný koeficient = 0,9987
rozptyl = 0,0001
smerodatná odchylka = 0,0104

Priamka F

Združuje deriváty 1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, konkrétne zlúčeniny 42, 43 a 44. Zpracováním metodou nejmenších štvorcov údajov pre túto priamku bolo nájdené:

$$b = -0,3445 \pm 0,0082$$

$$a = 2,5048 \pm 0,0118$$

$$\text{korelačný koeficient} = 0,9997$$

$$\text{rozptyl} = 0,00003$$

$$\text{smerodatná odchylka} = 0,0055$$

Priamka G

Sem by patrili zlúčeniny s 1,3-dinitrofenylénovými jednotkami v molekule (zlúčeniny 38, 39 a 40, spolu s 3). Pre značný rozptyl a súčasne malý počet bodov nebol realizovaný matematický popis - tento popis je realizovateľný po doplnení súboru o ďalšie zlúčeniny.

P r í k l a d 3

Za použitia nameraných chemických posunov ^{13}C z príkladu 1 a kalibračných kriviek z príkladu 2 boli stanovené detonačné rýchlosti pri maximálnej mernej hmotnosti zlúčenín 22, 23, 28 a 29:

Číslo zlúčeniny	Zlúčenina	Detonačná rýchlosť /km.s ⁻¹ /	
		pomocou NMR	termoana- lyticky /a/
22	1,3-dichlór-2,4,6-trinitrobenzén ^{b/}	6,62	6,74
23	1,3,5-trichlór-2,6,4-trinitrobenzén ^{b/}	6,35	-
28	hexanitrodifenylsulfid ^{b/}	7,16	-
29	hexanitrodifenylsulfón	6,92	6,77

Poznámka: a/ prevzaté z S. Zeman: Thermochim, Acta 41, 199 /1980/;
b/ stanovené pomocou vzťahu pre priamku G;

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Použitie ^{13}C NMR spektroskopie na stanovenie detonačných rýchlostí termodynamicky nestabilných organických zlúčenín.