



Zastosowanie TLC do monitorowania syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu

JAN BŁĄDEK, STANISŁAW CUDZIŁO, SYLWIA PIETRZYK,
ZBIGNIEW CHYŁEK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Przedstawiono wyniki doświadczeń nad zastosowaniem instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC) do oznaczania 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (DADNE), 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (substrat) oraz związków przejściowych, otrzymywanych w trakcie syntezy DADNE. Wyznaczono parametry analityczne ww. substancji oraz metodykę ich oznaczeń. Wykazano możliwość zastosowania TLC do monitorowania procesu technologicznego.

Słowa kluczowe: 1,1-diamino-2,2-dinitroeten, produkty pośrednie, analiza, TLC

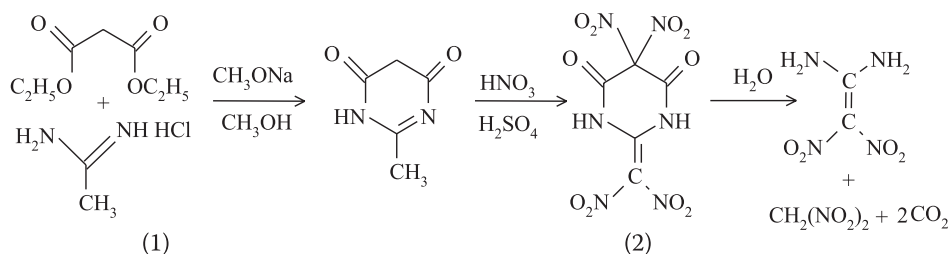
Symbole UKD: 543.544

1. Wprowadzenie

1,1-diamino-2,2-dinitroeten (DADNE, FOX) jest nowym, wysokoenergetycznym materiałem wybuchowym o parametrach detonacyjnych zbliżonych do tych, jakie cechują heksogen [1-3]. Istotną właściwością DADNE jest również mała (mniejsza niż TNT) wrażliwość na bodźce zewnętrzne, ponieważ cząsteczki związku upakowane są w warstwy, wewnątrz których występują silne, stabilizujące wiązania wodorowe [4, 5]. Właściwości te uzasadniają bardzo duże zainteresowanie 1,1-diamino-2,2-dinitroetenem. W literaturze naukowej znaleźć można liczne prace poświęcone jego syntezie [6-9], analizie [10-13] oraz badaniom właściwości wybuchowych [14, 15].

W naszym laboratorium DADNE otrzymywany jest metodą opisaną po raz pierwszy przez Astratieva i współpracowników [9]. Polega ona (rys. 1) na nitrowaniu w temperaturze pokojowej 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (1) mieszaniną

stężonego kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI). Końcowym produktem nitrowania jest 2-dinitrometyleno-5,5-dinitro-dihydropiryminy-4,6-dion (2), który łatwo hydrolizuje, tworząc DADNE, dinitrometan i ditlenek węgla.



Rys. 1. Synteza DADNE z 2-metylopirymidyna-4,6-dionu [9]

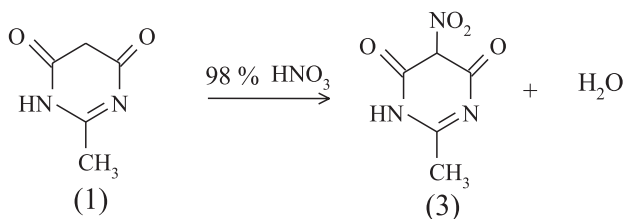
Przypuszcza się [10], że 2-metylo-5-nitro-1H-piryminy-4,6-dion (opisany również przez Astratieva i współpracowników) jest produktem pośrednim syntezy. Nie jest to jedyna niewiadoma dotycząca DADNE, co wskazuje na potrzebę prowadzenia dalszych, szczegółowych badań o charakterze poznawczym. Włączając się do tych prac, podjęliśmy próbę opracowania metody analitycznej umożliwiającej badanie procesu syntezy. Wyniki tych prac prezentujemy w niniejszym opracowaniu. Dotyczą one metodyki oznaczeń 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (substrat), 2-metylo-5-nitro-1H-piryminy-4,6-dionu (MNP), 2-dinitrometyleno-5,5-dinitrodihydropiryminy-4,6-dionu (TNP) oraz DADNE.

2. Część doświadczalna

2.1. Synteza i oczyszczanie wzorców

DADNE i jego bezpośredni prekursor (2-dinitrometyleno-5,5-dinitro-dihydropiryminy-4,6-dion) otrzymywano zgodnie z reakcją pokazaną na rysunku 1. W reaktorze o objętości 1 litra rozpuszczono 94,5 g 2-metylopirymidyna-4,6-dionu w 500 ml stężonego kwasu siarkowego(VI). Następnie wkraplano 150 ml 98% kwasu azotowego(V) w ciągu 90 minut, utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze $15 \pm 20^\circ\text{C}$. Po zakończeniu wkraplania zawartość reaktora mieszano przez 120 minut ($15 \pm 1^\circ\text{C}$). Część mieszaniny reakcyjnej przeniesiono na lejek Shotta, a otrzymany osad przemywano kwasem trifluoroctowym i jego bezwodnikiem. W ten sposób wydzielono 2-dinitrometyleno-5,5-dinitro-dihydropiryminy-4,6-dion. Pozostałą część mieszaniny reakcyjnej wprowadzono do 4 l wody z lodem. Po dwóch dobach produkt hydrolizy 2-dinitrometyleno-5,5-dinitro-dihydropiryminy-4,6-dionu (DADNE) wydzielono na sączku i oczyszczano poprzez krystalizację z mieszaniny wody i N-metylopirolidonu (4:1; v/v).

2-Metylo-5-nitro-1H-pirymidyna-4,6-dion (3) otrzymano w reakcji nitrowania (rys. 2) 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (1) 98% kwasem azotowym(V). W tym celu do kolby reakcyjnej zawierającej 42 ml kwasu azotowego(V) wprowadzano (przy intensywnym mieszaniu) porcjami 18 g 2-metylopirymidyna-4,6-dionu, tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej zawierała się w przedziale 15÷20°C. Reakcję zakończono po dwóch godzinach od momentu wprowadzenia ostatniej porcji 2-metylopirymidyna-4,6-dionu. Następnie schłodzono mieszaninę reakcyjną do 5°C, rozcieńczono 60 ml wody z lodem i pozostawiono na dwie godziny w celu wykrystalizowania produktu. Osad przemywano wodą i oczyszczano poprzez krystalizację z wody.



Rys. 2. Synteza 2-metylo-5-nitro-1H-pirymidyna-4,6-dionu [9]

2.2. Rozdział i oznaczanie produktów syntezy

Analizy wykonywano metodą instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej (TLC), poszukując układu chromatograficznego i techniki rozwijania (zapewniających rozdział składników mieszaniny reakcyjnej), metod wizualizacji, zasad analiz ilościowych, błędów oznaczeń itp.

2.2.1. Aparatura i materiały

Aplikator Linomat IV (Camag); pozioma komora chromatograficzna typu DS (UMCS Lublin); densytometr CS-9000 (Shimadzu); płytki chromatograficzne pokryte żelem krzemionkowym 60 F₂₅₄ (Merck, nr katalogowy 1.05548) lub żelem krzemionkowym z chemicznie związanym oktadecylem, (Merck, nr katalogowy 1.05559); rozpuszczalniki organiczne (J. T. Backer i Merck); standardy analitów (WAT).

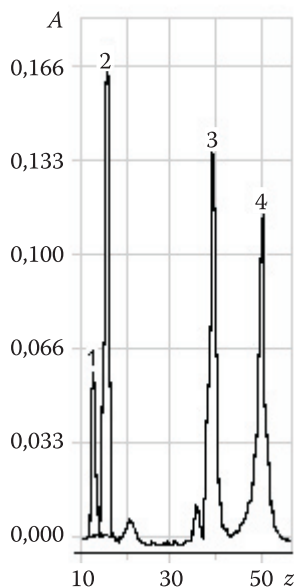
2.2.2. Dobór układu chromatograficznego

Poszukując najkorzystniejszych warunków rozdziału analitów, sporządzono acetonowe roztwory ich wzorców o stężeniu 0,3 g/l. Roztwory te i ich mieszaninę nanoszono techniką napyłania na linie startowe płytek chromatograficznych (objętość dozowania — 10 μl, szerokość pasma — 4 mm). Doświadczenia wykonywano w normalnym i odwróconym układzie faz, rozwijając chromatogramy na drodze 5-9 cm techniką elucji izokratycznej. Poprawność rozdziału oceniano

poprzez obserwację gaszenia fluorescencji. Niestety, nie otrzymano korzystnych rozdzielności w stosowanych układach chromatograficznych. Spowodowane jest to prawdopodobnie znaczną polarnością badanych analitów (duża retencja w normalnym układzie faz) oraz ich słabą rozpuszczalnością w wielu rozpuszczalnikach organicznych (trudność doboru odpowiedniego składu fazy ruchomej zarówno w normalnym, jak i odwróconym układzie faz).

Poprawny rozdział (rys. 3) uzyskano dopiero podczas elucji dwukrokowej w normalnym układzie faz. Warunki rozdziału były następujące:

- krok pierwszy: faza ruchoma — dwuskładnikowa mieszanina metanolu i chlorku metylenu w stosunku 3:2 (v/v); zasięg elucji — 2 cm,
- krok drugi: faza ruchoma — dwuskładnikowa mieszanina tetrachlorku węgla i acetonitrylu w stosunku 3:2 (v/v); zasięg elucji — 6 cm.



Rys. 3. Chromatogram analitów: piki od lewej (1) — 2-metylopirymidyna-4,6-dion (substrat); (2) — MNP; (3) — TNP; (4) — DADNE; A — absorbancja w jednostkach względnych densytmetri; z — zasięg pasma chromatograficznego [mm]

2.2.3. Oznaczenia

Analizę ilościową poprzedzono densytmetrycznymi pomiarami widm absorpcji UV poszczególnych analitów. Pomiary wykonywano bezpośrednio na adsorbencie, otrzymując informacje o długości fali λ_{\max} , przy której absorpcja osiąga wartość maksymalną. Następnie na linie startowej płytek chromatograficznych nanoszono zmienne objętości (1-50 μl) roztworów wzorców o stężeniu

0,1 ÷ 1 µg/µl i rozwijano chromatogramy w zaproponowanym układzie faz. Rozdzielone składniki oznaczano poprzez skanowanie chromatogramów techniką *zig-zag*, przy długości fali odpowiadającej wartości λ_{\max} każdego analitu. Elementem oceny była powierzchnia pików densytometrycznego (wyrażona w jednostkach względnych przyrządu) jako funkcja masy analitu w paśmie chromatograficznym. Uśrednione z pięciu pomiarów wyniki doświadczeń pozwoliły sprecyzować równania krzywych wzorcowych, oszacować oznaczalność graniczną i maksymalne zakresy liniowości wskazań detektora. Parametry te zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Parametry analityczne badanych substancji

Analit	λ_{\max} [nm]	Równanie krzywej wzorcowej $A = f(c)^*$	Współczynnik korelacji	Maksymalny zakres liniowości [µg]	Oznaczalność graniczna [µg]
Substrat	235	$A = 16615 \cdot c - 710$	0,997	8,0	1,5
MNP	318	$A = 4843 \cdot c + 1020$	0,960	15,0	2,0
TNP	320	$A = 13649 \cdot c - 2276$	0,978	12,0	0,5
DADNE	328	$A = 81042 \cdot c - 1726$	0,994	6,0	0,3

*A — powierzchnia pików densytometrycznego; c — masa analitu w paśmie [µg]

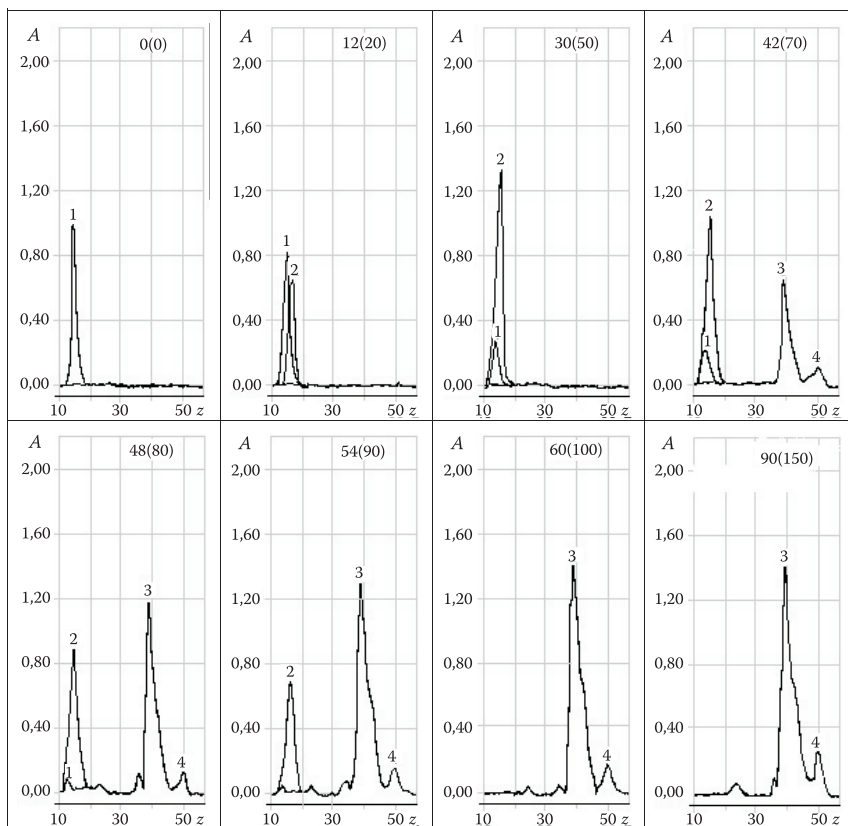
2.3. Monitorowanie syntezy DADNE

Z kolby reakcyjnej pobierano próbki o objętości 0,5 ml. Pierwszą próbkę pobrano bezpośrednio po rozpuszczeniu substratu w kwasie siarkowym(VI), zaś następne po wkropleniu kolejnych porcji kwasu azotowego(V), każda o objętości 10 ml. Każdą próbkę rozpuszczano w 3 ml N-metylopirolidonu. Otrzymaną mieszaninę uzupełniano metanolem do objętości 10 ml. Otrzymane roztwory rozcieńczano dziesięciokrotnie i poddawano analizie chromatograficznej. Na linie startowe płytek chromatograficznych nanoszono po 5 µl każdego z roztworów, a następnie rozwijano chromatogramy zgodnie z metodyką opisaną w punkcie 2.2.2. Chromatogramy skanowano przy dwóch długościach fal: 235 nm (zasięg skanowania — 20 mm) i 320 nm (zasięg skanowania — 60 mm). Najciekawsze wyniki doświadczeń pokazano na rysunku 4.

3. Dyskusja

Przeprowadzone analizy mają wyłącznie charakter monitoringu przebiegu syntezy i nie mogą być utożsamiane z badaniem kinetyki reakcji. Wydaje się jednak, że poszerzają one nieco zakres wiedzy na temat syntezy omawianego materiału

wybuchowego. Jednoznacznie potwierdzono sugestię Astratieva, że pośrednim produktem syntezy DADNE jest 2-metylo-5-nitro-1H-pirymidyna-4,6-dion (MNP). Już po 12 minutach reakcji niemal połowa substratu ulega znitrowaniu z wytworzeniem tego właśnie związku. Ze stechiometrii reakcji (rys. 2) wynika, że pełna transformacja 94,5 g substratu w pochodną mononitrową wymaga wprowadzenia 47,3 g 100% HNO_3 , tj. ok. 32 ml 98% HNO_3 . W rzeczywistości niezbędne jest użycie ok. 2,5-krotnie większej ilości kwasu azotowego(V), aby uzyskać pełną przemianę substratu w MNP. Pochodna tetranitrowa (2-dinitrometyleno-5,5-dinitrodihydropirymidyna-4,6-dion, TNP) pojawia się w mieszaninie reakcyjnej zanim cały substrat ulegnie znitrowaniu do MNP. W 42 minucie trwania reakcji w mieszaninie reakcyjnej obecne są wszystkie związki, tzn. substrat (**1**), MNP (**2**), TNP (**3**) i DADNE (**4**) (rys. 4).



Rys. 4. Przemiany 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (**1**) podczas syntezy DADNE (**4**). Liczby podane na detytogramach oznaczają czas pobrania próbki z mieszaniny reakcyjnej; liczby w nawiasach informują o objętości [ml] kwasu azotowego(V) wdroplonego do tego czasu. Pozostałe oznaczenia jak na rysunku 3

Szczególnie interesujący jest przedział nitrowania między 42 i 60 minutą. Obserwuje się wówczas zupełny zanik 2-metylo-5-nitro-1H-pyrimidyna-4,6-dionu i szybki wzrost stężenia TNP. Dostrzec można również, że w mieszaninie reakcyjnej tylko niewielka część 2-dinitrometyleno-5,5-dinitrodihydropyrimidyna-4,6-dionu hydrolizuje do DADNE. Reakcja dobiega końca w 90 minucie nitrowania (po dodaniu 150 ml kwasu). Wydłużenie czasu nitrowania (doświadczenia kończono po 210 minutach) nie powoduje dostrzegalnych zmian stężenia TNP i DADNE.

Wnioski

Analiza składników stosunkowo prostej (czteroskładnikowej) mieszaniny okazała się skomplikowana. Nie uzyskano korzystnego rozdziału 2-metylopyrimidyna-4,6-dionu i 2-metylo-5-nitro-1H-pyrimidyna-4,6-dionu; przy stosunkowo dużych stężeniach tych analitów obserwuje się nakładanie pików. Fakt ten nie przeszkadza jednak w analizie, ponieważ substancje te absorbują UV w odległych przedziałach długości fal. Podczas skanowania chromatogramu falą o długości 235 nm uwidacznia się 2-metylopyrimidyna-4,6-dion (2-metylo-5-nitro-1H-pyrimidyna-4,6-dion jest wówczas niewidoczny i nie przeszkadza w oznaczeniach); podczas skanowania przy 320 nm niewidoczny jest z kolei pik 2-metylopyrimidyna-4,6-dionu.

Wykazano, że chromatografia cienkowarstwowa stanowi prosty i tani sposób monitorowania syntezy DADNE. Wprawdzie oznaczalność graniczna analitów kształtuje się na poziomie $0,3 \pm 1 \mu\text{g}$, to jednak istnieje możliwość nanoszenia na płytkę chromatograficzną roztworów o objętości rzędu kilkuset mikrolitów, dzięki czemu parametry analizy stają się zbliżone do tych, jakie charakteryzują kolumnową chromatografię cieczową. Podczas ilościowej oceny produktów reakcji powstających w kolejnych etapach syntezy uzyskano zadowalającą (około 90%) zgodność bilansu masy wszystkich składników, co potwierdza poprawność zaproponowanego rozwiązania analitycznego.

Badania zrealizowano przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego nr 0 T00C 01528, realizowanego w latach 2005-2007.

Artykuł wpłynął do redakcji 13.04.2006 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2006 r.

LITERATURA

- [1] B. JANZON, H. BERGMAN, C. ELDSATER, C. LAMNEVIK, H. OSTMARK, *FOX-7 — a novel, high performance, low-vulnerability high explosive for warhead applications*, 20th International Symposium on Ballistics, Orlando, FL, USA, 23-27.09.2003.
- [2] Y. N. MATYUSHIN, G. T. AFANASEV, V. P. LEBEDEV, M. N. MAHOV, V. I. PEPEKIN, *TATB and FOX-7: thermochemistry, performance, detonability, sensitivity*, 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24-27.06.2003.

- [3] H. OSTMARK, A. LANGLET, H. BERGMAN, N. WINGBORG, U. WELLMAR, U. BEMM, *FOX-7 — a new explosive with low sensitivity and high performance*, 11th International Symposium on Detonation, Snowmass, CO, USA, 1998.
- [4] U. BEMM, H. OSTMARK, *1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene — a novel energetic material with infinite layers in two dimensions*, Acta Cryst., C54, 1998, 1997-1998.
- [5] A. GINDULYTE, L. MASSA, L. HUANG, J. KARLE, *Proposed mechanism of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene decomposition: A functional theory study*, J. Phys. Chem. A, 103, 1999, 11045-11051.
- [6] N. LATYPOV, J. BERGMAN, A. LANGLET, U. WELLMAR, U. BEMM, *Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*, Tetrahedron, 54, 1998, 11525-11536.
- [7] N. LATYPOV, A. LANGLET, U. WELLMAR, *Chemical compound suitable for use as an explosive, intermediate and method for preparing the compound*, US Patent 6 312 538 B1, Nov. 6, 2001.
- [8] H. OSTMARK, H. BERGMAN, U. BEMM, P. GOEDE, E. HOLMGREN, M. JOHANSSON, A. LANGLET, N. LATYPOV, A. PETERSSON, M-L. PETERSSON, N. WINGBORG, C. VORDE, H. STENMARK, L. KARLSSON, M. HIKKIO, *2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) — properties, analysis and scale-up*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.
- [9] A. A. ASTRATIEV, A. DASHKO, D. MERSHIN, A. STEPANOV, A. URAZGILDIEV, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 37, 2001, 729-733.
- [10] E. HOLMGREN, H. CARLSSON, P. GOEDE, N. LATYPOV, C. CRESCENZI, *Characterization of FOX-7, its precursors and possible byproducts*, 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 24-27.06.2003.
- [11] U. TICMANIS, M. KAISER, G. PANTEL, I. FUHR, U. TEIPEL, *Kinetics and chemistry of thermal decomposition of FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [12] P. B. KEMPA, M. HERRMANN, F. J. MOLINA METZGER, V. THOME, A. KJELLSTROM, N. LATYPOV, *Phase transitions of FOX-7 studied by X-ray diffraction and thermal analysis*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [13] N. V. GARMASHEVA, I. V. CHEMAGINA, V. P. FILIN, M. B. KAZAKOVA, G. B. LOBOIKO, *Investigation of diaminodinitroethylene*, New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2004, 116-122.
- [14] R. WILD, U. TEIPEL, *Characterization and explosive properties of FOX-7*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [15] U. TEIPEL, I. FUHR, K. HARTLIEB, A. KJELLSTROM, C. ELDSATER, *Crystallization of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)*, 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [16] S. CUDZIŁO, W. KICIŃSKI, *Properties and preparation of DADNE (in Polish)*, Biul. WAT, 53 (2-3), 2004, 183-200.

J. BŁAŻDEK, S. CUDZIŁO, S. PIETRZYK, Z. CHYLEK

Application of TLC for monitoring of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene synthesis

Abstract. The paper presents investigation results on application of thin layer chromatography (TLC) for determination of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE), its substrate and intermediate products produced in the synthetic path starting from 2-methyl-pyrimidine-4,6-dione. Analytical parameters of the substances and methodology of their quantitative analysis were determined. The developed methods were used for controlling the DADNE synthesis process.

Keywords: 1,1-diamine-2,2-dinitroethane, intermediate products, analysis, TLC

Universal Decimal Classification: 543.544