



## Wpływ wody na otrzymywanie 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7)

ZBIGNIEW CHYŁEK, SYLWIA PIETRZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

**Streszczenie.** Badano wpływ wody obecnej w mieszaninie nitrującej na otrzymywanie 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu. Najpierw poprzez kondensację chlorowodoru acetamidyny z malonianem dietylu otrzymano 2-metylopirymidyna-4,6-dion, który poddany nitrowaniu i następnie hydrolizie daje FOX-7. Przeprowadzono próby nitrowania przy różnych stosunkach molowych kwasu siarkowego do azotowego i po powiększeniu skali procesu. Otrzymane wyniki potwierdzają, że obecność niewielkiej ilości wody poprawia wydajność otrzymywania FOX-7.

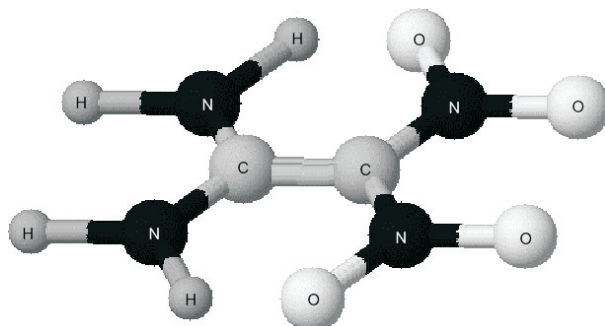
**Słowa kluczowe:** 1,1-diamino-2,2-dinitroeten, synteza, analiza, TLC

**Symbole UKD:** 543

### 1. Wprowadzenie

1,1-Diamino-2,2-dinitroeten (DADNE, FOX-7), otrzymany po raz pierwszy przez Latypova [1, 2], jest nowym, obecnie intensywnie badanym, materiałem o właściwościach wybuchowych. Do jego zalet zalicza się przede wszystkim małą wrażliwość na bodźce mechaniczne i termiczne w połączeniu z dość wysokimi parametrami detonacyjnymi [3-6]. Interesujące właściwości użytkowe FOX-7 zawdzięcza swojej budowie, która sprzyja tworzeniu silnych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych stabilizujących jego molekuły (rys. 1) [7].

Związek ten otrzymuje się na drodze destrukcyjnego nitrowania 5- lub 6-członowych związków heterocyklicznych z ugrupowaniem acetamidynowym, takich jak: 2-metyloimidazol, pochodne 2-metyloimidazolidyna-4,5-dionu, 2-metylopirymidana-4,6-dion (MPD). W pierwszym etapie powstają odpowiednie pochodne



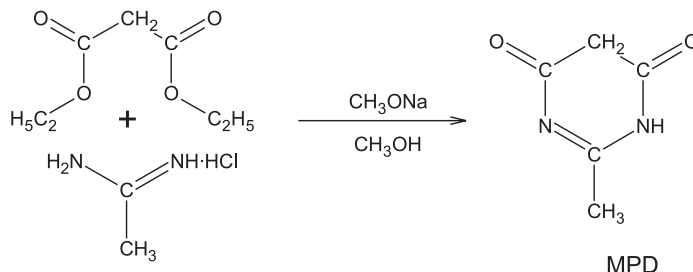
Rys. 1. Model cząsteczki 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7)

nitrowe, które następnie w wyniku hydrolizy (lub amonolizy) rozpadają się, dając FOX-7 [1, 2, 8].

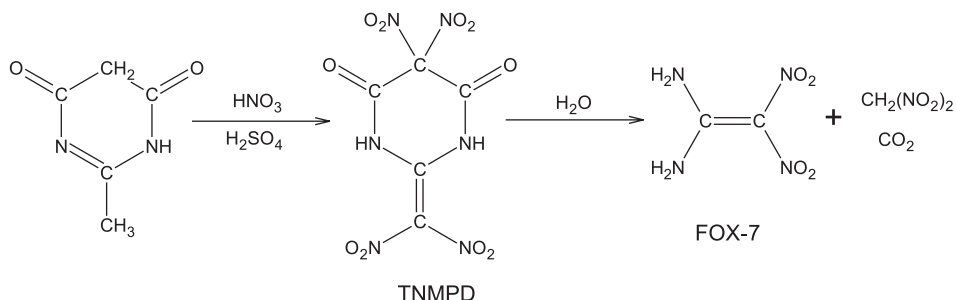
Obecnie najpraktyczniejszą metodą otrzymywania FOX-7 jest — jak się wydaje — synteza oparta na nitrowaniu 2-metylopirymidana-4,6-dionu [8], otrzymywanego na drodze kondensacji chlorowodoru acetamidyny z malonianem dietylu w środowisku zasadowym (rys. 2) [9]. W odpowiednio dobranych warunkach wydajność otrzymywania MPD jest bliska teoretycznej [10]. Podczas nitrowania, do MPD przyłączają się 4 grupy nitrowe, tworząc jego tetranitrową pochodną (TNMPD), który po rozpuszczeniu w wodzie łatwo hydrolizuje, dając FOX-7 (z wydajnością 70÷80%), dinitrometan i ditlenek węgla (rys. 3) [8, 10].

W niniejszej pracy podjęto kolejną próbę zoptymalizowania syntezy FOX-7, skupiając się na procesie nitrowania MPD. Badano już wpływ stosunku molowego kwasów i substratu na wydajność otrzymywanego FOX-7. Do tej pory używano kwasu azotowego i siarkowego o stężeniach bliskich 100% [8, 10, 11], aby zminimalizować ilość wody, która zwykle jest niepożądanym składnikiem mieszaniny nitrującej, a czasem wręcz uniemożliwia nitrowanie. Niemniej jednak uzasadnione jest zbadanie, jaki wpływ na otrzymywanie FOX-7 mają niewielkie ilości wody w mieszaninie nitrującej i tym samym, czy konieczne jest stosowanie kwasów o najwyższych stężeniach, aby otrzymywać największą wydajność. Badania dotyczyły ustalenia stężenia kwasu azotowego używanego w syntezie, dla którego można uzyskać najwyższą wydajność FOX-7. Otrzymaną zależność sprawdzono również w procesach prowadzonych przy zwiększonym udziale kwasu siarkowego w składzie mieszaniny nitrującej oraz przy powiększeniu skali procesu.

Ostatnim etapem badań była optymalizacja składu mieszaniny nitrującej zawierającej kwas azotowy o stężeniu 65%. Ewentualne zastąpienie dymiącego kwasu azotowego (100%) jego mniej stężonym i dużo tańszym odpowiednikiem prawdopodobnie pozwoliłoby w przyszłości na znaczne obniżenie kosztu produkcji FOX-7.



Rys. 2. Schemat otrzymywania 2-metylopirymidana-4,6-dionu (MPD)



Rys. 3. Schemat otrzymywania 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7)

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Synteza FOX-7

Podstawowy przepis syntezy FOX-7 zaczerpnięto z pracy [10]: 15 g (0,12 mol) substratu rozpuszczono w 75 ml stężonego kwasu siarkowego (95%,  $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ ), przy mieszanii w temperaturze ok.  $20^\circ\text{C}$ . Do otrzymanego roztworu dodano w ciągu 10 minut w temperaturze  $15\div 20^\circ\text{C}$  24 ml stężonego kwasu azotowego (100%,  $d = 1,52 \text{ g/cm}^3$ ). Powstałą mieszaninę intensywnie mieszało w temperaturze ok.  $15^\circ\text{C}$  przez 2 godziny, a następnie wylano ją do 750 g wody z lodem. Strącony, żółty osad odfiltrowano po ok. 24 godzinach, przemyto wodą i wysuszono. W tych warunkach otrzymywano ok. 13,6 g FOX-7 (77% wydajności teoretycznej).

Wykonano serię syntez FOX-7, używając kwasu azotowego o stężeniach z przedziału  $75\div 100\%$  oraz kwasu siarkowego o stężeniu 95% w takich ilościach, aby zachować stały stosunek molowy MPD:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4,8:11,2). Zmieniała się jedynie zawartość wody w układzie. Przeprowadzono również nitrowanie MPD w środowisku początkowo pozbawionym wody (100% HNO<sub>3</sub> i 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Kwas siarkowy zatężano, dodając odpowiednią ilość oleum (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zawierającego 30% SO<sub>3</sub>).

Takie same próby wykonano także podczas badania wpływu ilości wody na uzyskiwaną wydajność FOX-7 przy większym (ponad 1,5-krotnie) udziale kwasu siarkowego w mieszaninie nitrującej (stosunek molowy 1:4,8:17,8).

Na koniec przeprowadzono serię prób w powiększonej skali, wykorzystując jeden z podanych składów mieszaniny nitrującej (1:4,8:11,2). Proporcjonalnie powiększono ilości użytych kwasów i wody oraz czas wkrapiania  $\text{HNO}_3$ , natomiast reżim temperaturowy i czas wymieszania reagentów nie uległy zmianie. Nitrowaniu poddawano 50 g (0,4 mola) MPD.

W celu zoptymalizowania syntezy FOX-7 opartej na kwasie azotowym 65%, badano wpływ ilości kwasu siarkowego na wydajność otrzymywanego produktu. Przeprowadzono nitrowanie 15 g MPD kwasem azotowym 65% (40 ml) w obecności kwasu siarkowego 95% w ilościach z przedziału 75÷180 ml.

## 2.2. Analiza produktów syntezy

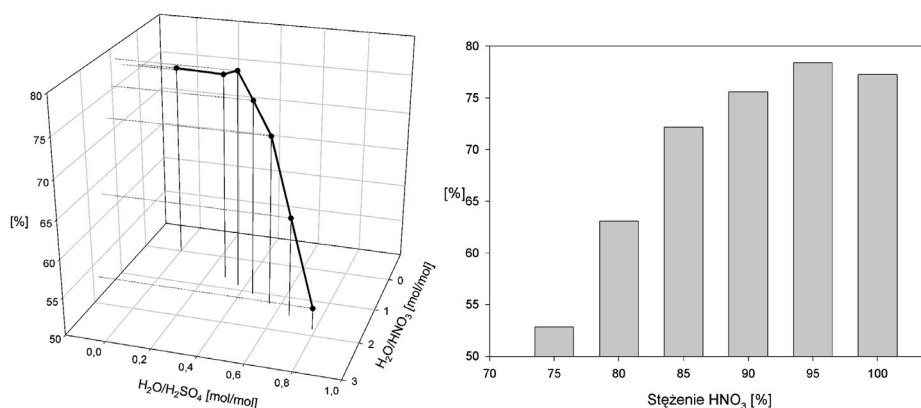
W przypadku gdy stopień czystości otrzymanego surowego produktu budził wątpliwości, analizowano próbkę metodą instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej. W tym celu acetonowe roztwory wzorca FOX-7 i badanych próbek o stężeniu 1 mg/ml nanoszono za pomocą aplikatora Linomat IV na linie startowe płytek chromatograficznych pokrytych żelem krzemionkowym (Merck, nr katalogowy 1.05548; objętość dozowania 1  $\mu\text{l}$ , szerokość pasma 4 mm). Chromatogramy rozwijano metodą elucji izokratycznej (komora pionowa firmy Camag) w następującym układzie faz:

- 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 — 5 cm.

Analizy ilościowe przeprowadzono, wykorzystując densytometryczne pomiary powierzchni pików chromatograficznych (densytometr CS-9000 Shimadzu), otrzymanych podczas skanowania płytek chromatograficznych (techniką *zig-zag*) wiązką promieniowania o długości fali  $\lambda_{\text{max}}$ , przy której absorpcja UV analizowanych substancji osiąga wartość maksymalną [11].

## 3. Wyniki badań i dyskusja

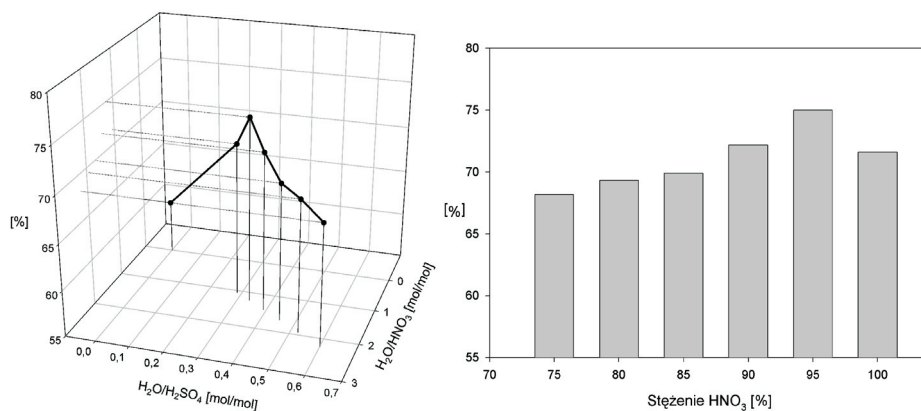
Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że niewielka ilość wody wprowadzona razem z kwasami do procesu nie tylko nie obniża, lecz wręcz poprawia wydajność reakcji w porównaniu z nitrowaniem MPD w obecności  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o początkowych stężeniach 100%. Przy małej skali procesu (rys. 4) uzyskano najwyższą wydajność (78%), gdy użyto kwasu siarkowego i azotowego o stężeniach



Rys. 4. Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od: stosunku molowego wody do  $HNO_3$  i  $H_2SO_4$  oraz stężenia procentowego używanego  $HNO_3$ . Mała skala procesu przy stosunku molowym (MPD: $HNO_3$ : $H_2SO_4$ ) 1:4,8:11,2

na poziomie 95%. Oznacza to, że dla blisko równomolowej ilości wody w stosunku do kwasu azotowego (stosunek ok. 0,85) mieszanina nitrująca osiągnęła optymalny skład. Użycie bardziej rozcieńczonego kwasu azotowego skutkowało już znacznym spadkiem wydajności całego procesu (nawet o 25% dla  $HNO_3$  o stężeniu 75%).

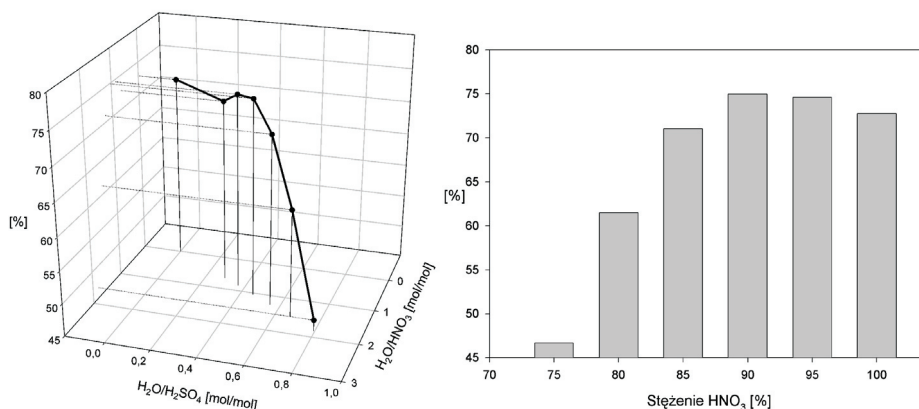
W przypadku nitrowania prowadzonego przy większym udziale kwasu siarkowego (rys. 5) ilość wody niezbędna do uzyskania najwyższych wydajności jest nieco większa (w stosunku molowym do  $HNO_3$  ok. 1,24). Ponownie najlepsze wyniki (wydajność 75%) osiągnięto, używając kwasów siarkowego i azotowego



Rys. 5. Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od: stosunku molowego wody do  $HNO_3$  i  $H_2SO_4$  oraz stężenia procentowego używanego  $HNO_3$ . Mała skala procesu przy stosunku molowym (MPD: $HNO_3$ : $H_2SO_4$ ) 1:4,8:17,8

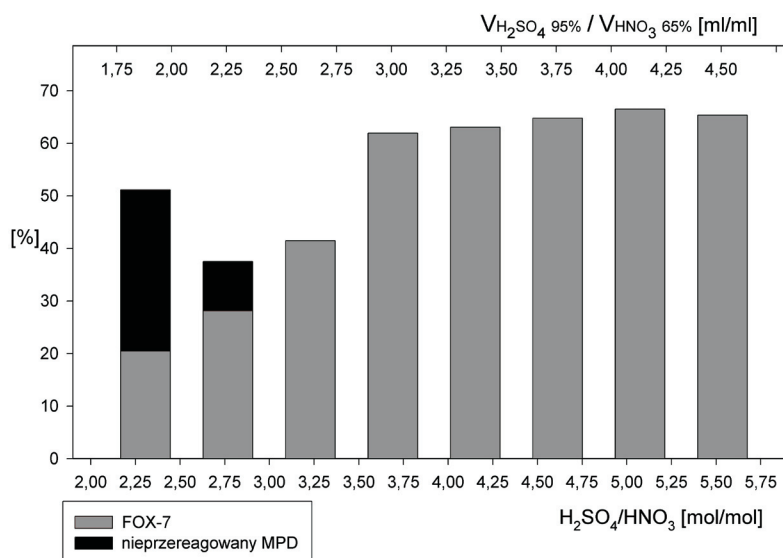
o stężeniach 95%. Natomiast wpływ rozcieńczania kwasu azotowego na spadek wydajności procesu nie jest tak drastyczny jak w poprzednich badaniach. Stosując 75%  $\text{HNO}_3$ , uzyskano 68% wydajność procesu, wyższą nawet od wydajności uzyskanej dla procesu rozpoczynanego w obecności kwasów azotowego i siarkowego o stężeniach 100% (61%).

Wyniki badań przeprowadzonych w powiększonej skali (rys. 6) potwierdziły poprawność wcześniejszych ustaleń. Najwyższą wydajność (75%) uzyskano w wyniku nitrowania MPD kwasem azotowym 90% w obecności kwasu siarkowego 95%.

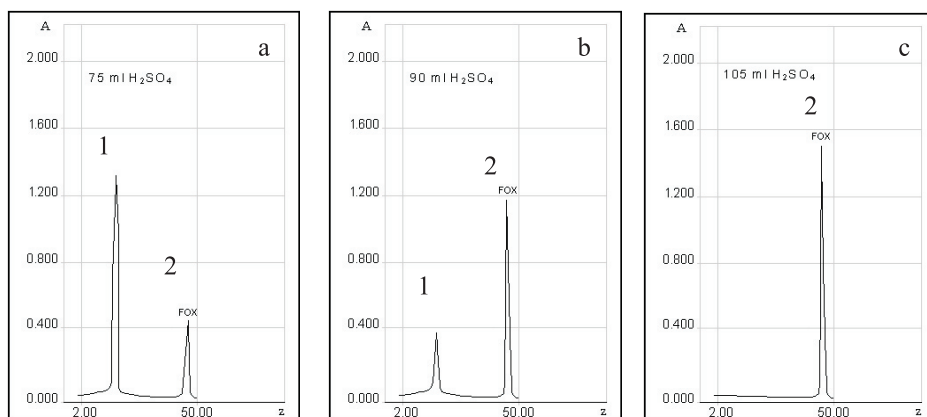


Rys. 6. Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od: stosunku molowego wody do  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz stężenia procentowego używanego  $\text{HNO}_3$ . Duża skala procesu przy stosunku molowym ( $\text{MPD}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:4,8:11,2

W wyniku nitrowania MPD kwasem azotowym 65% udało się uzyskać FOX-7, a jego wydajność i stopień zanieczyszczenia zależały ściśle od ilości użytego kwasu siarkowego (rys. 7). Gdy zastosowano najmniejsze ilości  $\text{H}_2\text{SO}_4$  otrzymany produkt był w dużym stopniu zanieczyszczony nieprzereagowanym substratem (MPD). Analiza chromatograficzna wykazała, iż przy stosunku molowym  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  ok. 2,3 produkt zawierał ok. 60% MPD i 40% FOX-7 (rys. 8a). Po kolejnej próbie, gdy stosunek molowy wynosił ok. 2,75 substrat stanowił ok. 25% masy otrzymanej mieszaniny FOX-MPD (rys. 8b). Dla wartości ok. 3,25 i wyższych uzyskiwano już produkt wolny od nieprzereagowanego substratu (rys. 8c). Najwyższą wydajność (ok. 66%) otrzymano dla stosunku molowego  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  ok. 5,1 (ok. 4,1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% na 1 ml  $\text{HNO}_3$  65%).



Rys. 7. Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od stosunku molowego i objętościowego kwasu siarkowego 95% do kwasu azotowego 65%



Rys. 8. Chromatogramy próbek FOX-7 otrzymanego w wyniku nitrowania MPD kwasem azotowym 65% w obecności kwasu siarkowego 95% w stosunku molowym  $H_2SO_4/HNO_3$ : a — 2,3; b — 2,8; c — 3,2. Piki od lewej (1) — MPD, (2) — FOX-7, A — absorbancja w jednostkach względnych densytometru; z — zasięg pasma chromatograficznego [mm]

## 4. Wnioski

Stosowanie kwasów o najwyższych stężeniach nie jest więc niezbędne do uzyskania maksymalnej wydajności w procesie otrzymywania FOX-7. Woda wpro-

wadzana (w stosunku molowym ok. 1:1 do  $\text{HNO}_3$ ) wraz z kwasami do układu jest konieczna do uzyskania optymalnego składu mieszaniny nitrującej. Bezpośredni produkt nitrowania (TNMPD, rys. 3) już w trakcie procesu w niewielkim stopniu ulega hydrolizie z wytworzeniem FOX-7, co już wcześniej zauważono, analizując jakościowo skład mieszaniny nitrującej [11, 12]. Przepuszczalnie obok procesu nitrowania MPD przebiega równolegle niepożądana reakcja rozkładu tego substratu. Dlatego też woda w mieszaninie reakcyjnej prawdopodobnie ma wpływ na zachwianie równowagi między tymi konkurencyjnymi procesami na korzyść otrzymywania pożądanego produktu nitrowania (TNMPD), co pośrednio wpływa na uzyskanie FOX-7 z większą wydajnością niż w przypadku procesu rozpoczynanego w środowisku bezwodnych kwasów.

W wyniku nitrowania MPD kwasem azotowym 65% udało się także otrzymać FOX-7, którego wydajność i stopień zanieczyszczenia substratem zależały ściśle od ilości stosowanego kwasu siarkowego. Niedomiar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  skutkuje niepełnym przereagowaniem MPD. Przy odpowiednim nadmiarze natomiast (ponad 5 moli  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 1 mol  $\text{HNO}_3$ , w stosunku molowym  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  ok. 0,65) można uzyskać czysty FOX-7 z ponad 65% wydajnością. Jest to wartość niewiele niższa (o ok. 10%) od wydajności FOX-7 otrzymywanego w wyniku nitrowania MPD drogin, dymiącym kwasem azotowym (100%). Wynik ten jest zadowalający, ponieważ zastosowanie stężonego  $\text{HNO}_3$  (65%) pozwala na obniżenie kosztu otrzymywania FOX-7 nawet o ok. 25%, mimo konieczności wprowadzania do procesu sporego nadmiaru kwasu siarkowego.

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Informatyzacji w ramach projektu badawczego nr 0 T00C 01528 realizowanego w latach 2005-2007.

Artykuł wpłynął do redakcji 16.04.2007 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2007 r.

#### LITERATURA

- [1] N. LATYPOV, J. BERGMAN, A. LANGLET, U. WELLMAR, U. BEMM, *Synthesis and reactios of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*, Tetrahedron 54, 1998, 11525-11536.
- [2] 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.
- [3] H. OSTMARK, H. BERGMAN, U. BEMM, P. GOEDE, E. HOLMGREN, M. JOHANSSON, A. LANGLET, N. LATYPOV, A. PETTERSSON, M-L PETTERSSON, N. WINGBORG, C. VORDE, H. STENMARK, L. KARLSSON, M. HIHKIO, *2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) — properties, analysis and scale-up*, 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.
- [4] 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.



- [5] 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.
- [6] R. WILD, U. TEIPEL, *Characterization and explosive properties of FOX-7*, 35<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004.
- [7] 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.
- [8] A. A. ASTRATIEV, A. DASHKO, D. MERSHIN, A. STEPANOV, A. URAZGILDIEV, Russian Journal of Organic Chemistry, 37, 2001, 729-733.
- [9] L. P. FERRIS, A. R. RONZIO, *A series of 2-methyl-5-alkyl-4,6-dihydroxypyrimidines*, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1940, 606-607.
- [10] Z. CHYŁEK, S. CUDZIŁO, J. BŁĄDEK, S. PIETRZYK, *Optimization of 1,1-diamino-2,2 dinitroethene synthesis*, New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2005.
- [11] J. BŁĄDEK, S. CUDZIŁO, S. PIETRZYK, Z. CHYŁEK, *Zastosowanie TLC do monitorowania syntezy 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu*, Biul. WAT, 4, 2006, 283-290.
- [12] 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.

Z. CHYŁEK, S. PIETRZYK

#### **Influence of water concentration on nitration of 2-methyl-pyrimidine-4,6-dione**

**Abstract.** The influence of water concentration in reacting mixture on the yield of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) was investigated. At first, by treatment of acetamide hydrochloride with diethylmalonate, 2-methyl-pyrimidine-4,6-dione was obtained, which on nitration followed by hydrolysis gave FOX-7. Different molar ratios of sulfuric acid to nitric acid in nitration as well as scale-up of these processes were tested. It results from the obtained data that small amount of water in the initial nitrating mixture improves the yield of FOX-7.

**Keywords:** 1,1-diamino-2,2-dinitroethene, synthesis, analysis, TLC

**Universal Decimal Classification:** 543

