



## Badanie kinetyki reakcji nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu

ZBIGNIEW CHYŁEK

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

**Streszczenie.** 1,1-Diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7) jest syntetyzowany w wyniku nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD). W celu zoptymalizowania temperatury i czasu reakcji, badano kinetykę procesu w czterech różnych temperaturach (5, 10, 15 i 20°C) przy pozostałych parametrach niezmiennych. Badania pozwoliły określić optymalną temperaturę prowadzenia reakcji (15°C) oraz rząd reakcji (pseudodrugiego). Czas potrzebny na przereagowanie substratów w 65%, na podstawie parametrów kinetycznych określono na 141 minut (15°C). Energia aktywacji reakcji nitrowania MPD została policzona (~61,5 kJ/mol) przy wykorzystaniu parametrów kinetycznych ( $k$ ) otrzymanych dla różnych temperatur prowadzonego procesu oraz przekształconego prawa Arrheniusa.

**Słowa kluczowe:** 1,1-diamino-2,2-dinitroeten, kinetyka, synteza

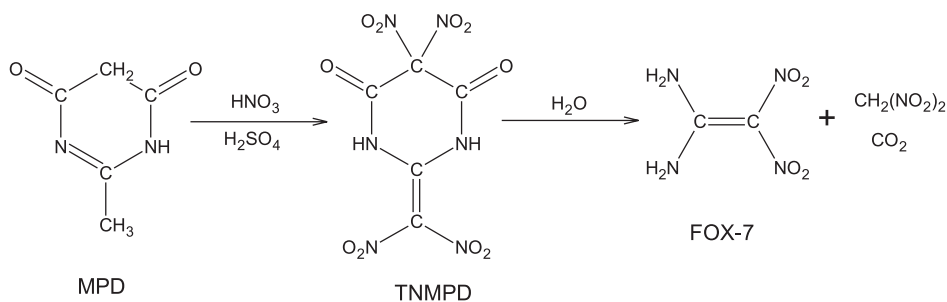
**Symbole UKD:** 544.4

### 1. Wstęp

1,1-Diamino-2,2-dinitroeten (FOX-7, DADNE), otrzymany po raz pierwszy w 1998 roku [1, 2] jest obecnie intensywnie badanym materiałem wysokoenergetycznym. Jego parametry detonacyjne oraz duża stabilność i bardzo niska wrażliwość na bodźce zarówno termiczne jak i mechaniczne [3-7] stawia FOX-7 w czołówce nowych, perspektywicznych materiałów wybuchowych, mogących w przyszłości zastąpić tak powszechnie dziś stosowany 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyklohexan (heksogen, RDX).

Obecnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem syntezy tego materiału jest destrukcyjne nitrowanie kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego związków heterocyklicznych, zawierających ugrupowanie acetamidynowe [1, 2, 8].

Autorzy pracy [9] podjęli się próby wyznaczenia parametrów kinetycznych reakcji nitrowania 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD) mieszaniną dymiącego kwasu azotowego (98%) i stężonego kwasu siarkowego (98%) (rys. 1). Badania procesu prowadzono w małej skali, w kilku temperaturach. Kolejne wyniki kompleto- wano poprzez przerywanie procesu po odpowiednim czasie i oznaczanie ilości uzyskanego produktu (FOX-7), przez co pośrednio otrzymywano wartości zmian stężenia substratów w czasie przebiegającej reakcji. Ustalono, że nitrowanie MPD jest reakcją pseudodrugiego rzędu, a jej szybkość zależy ściśle od temperatury, w której przebiega [9].



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

Tematem niniejszej pracy było zbadanie i weryfikacja parametrów kinetycznych tej samej reakcji nitrowania MPD, ale prowadzonej w odpowiednim nadmiarze stężonego kwasu azotowego (65%) zamiast (98%). Próbkę do badań pobierano w trakcie prowadzenia procesu w większej skali, bez konieczności jego przerywania.

## 2. Część eksperymentalna

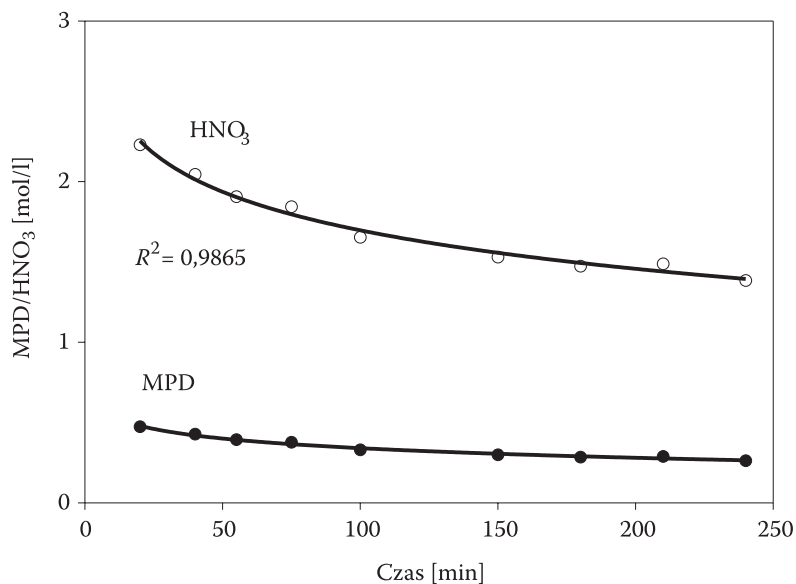
### 2.1. Synteza FOX-7 i metodyka badań

Biorąc pod uwagę wrażliwość reakcji nitrowania MPD (rys. 1) na temperaturę, przeprowadzono próby w czterech różnych temperaturach, przy stałych pozostałych parametrach procesu (objętość reaktora, intensywność mieszania itd.).

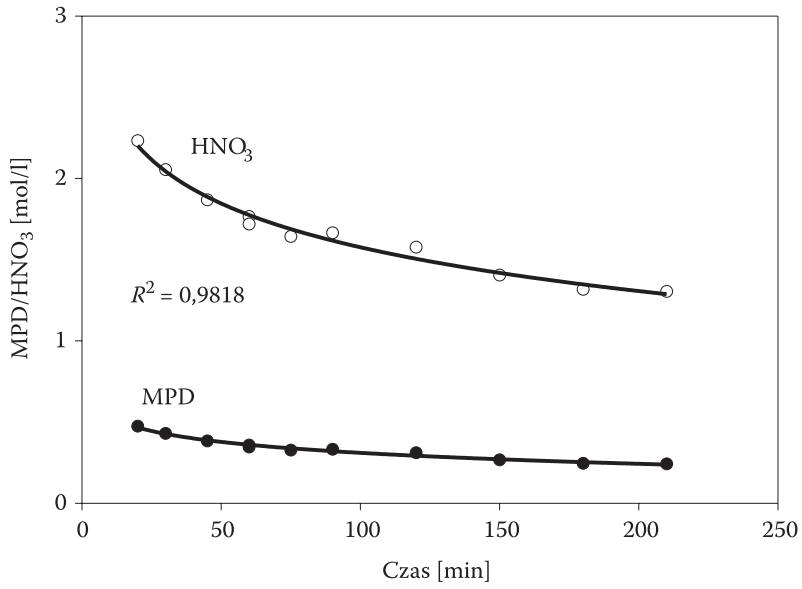
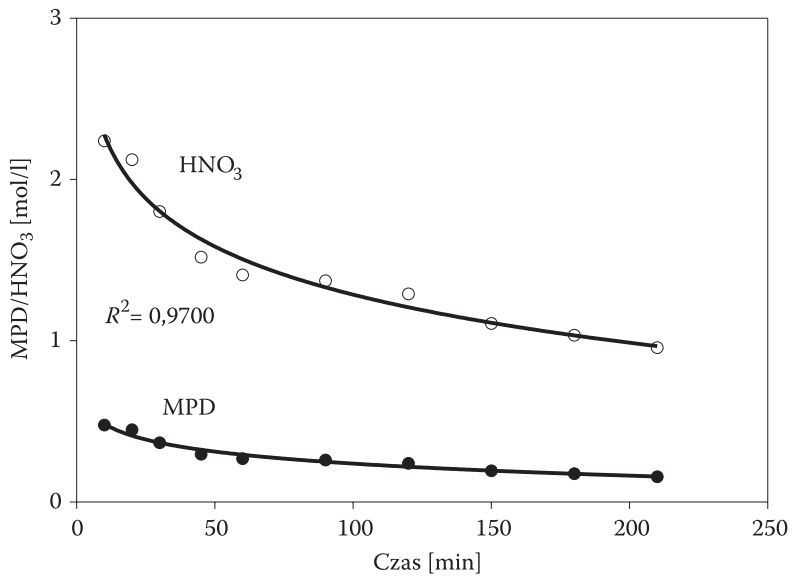
W badaniach wykorzystano wyniki pracy [10], w celu doboru odpowiednich warunków procesu. Do reaktora o pojemności 1 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszałko i termometr wprowadzano mieszaninę nitrującą o składzie: 507 ml stężonego kwasu siarkowego (95%,  $d = 1,84$  g/ml), oraz 93 ml stężonego kwasu azotowego (65%,  $d = 1,4$  g/ml). Zawartość reaktora schładzano do temperatury z przedziału  $-3 \div 5^\circ\text{C}$ , a następnie przy intensywnym mieszaniu natychmiast wprowadzano 36 g dobrze

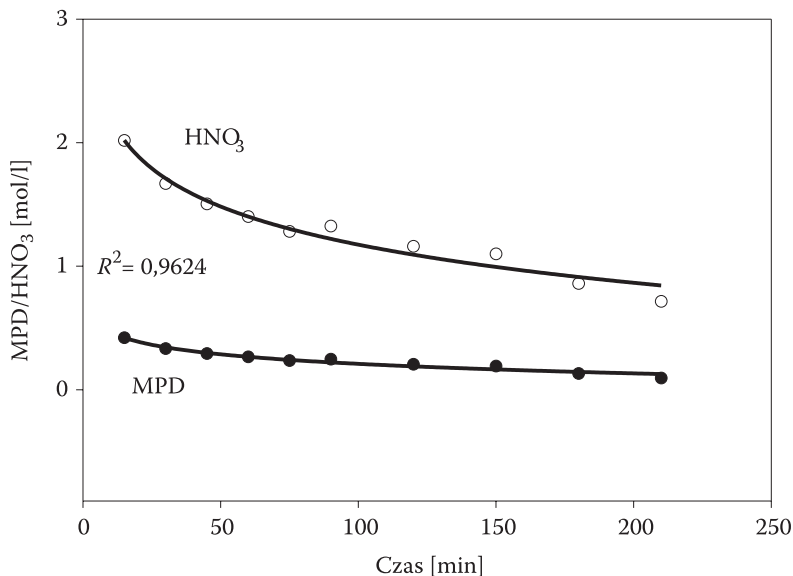
rozdrobnionego 2-metylopirymidyna-4,6-dionu (MPD). Po początkowym skoku w ciągu 5 minut ustalano pożądaną temperaturę w reaktorze (5, 10, 15 i 20°C), w której miała przebiegać reakcja nitrowania. Następnie w odstępach czasowych 5-, 10-, 15- lub 30-minutowych pobierano próbki o obj. 50 ml i wprowadzano do 200 g wody z lodem. Po 24 godzinach odsączano strącony po hydrolizie produkt (FOX-7), suszono i ważono. Następnie całą procedurę powtarzano jeszcze raz dla każdej z podanych wyżej temperatur.

Ilości otrzymanego FOX-7 w poszczególnych etapach procesu przeliczono na zmianę stężenia substratów (MPD i  $\text{HNO}_3$  biorących udział w reakcji) w czasie. Założono w tym miejscu, iż długotrwała (24 godziny) reakcja hydrolizy, przeprowadzająca bezpośredni prekursor (TNMPD, rys. 1) w FOX-7, zachodzi z wydajnością teoretyczną. Otrzymane wyniki przedstawiono w postaci graficznych zależności zmiany stężeń MPD i  $\text{HNO}_3$  w czasie reakcji biegnących w temperaturach 5, 10, 15 i 20°C (rys. 2-5).



Rys. 2. Zmiana stężenia MPD i  $\text{HNO}_3$  w czasie, temperatura 5°C

Rys. 3. Zmiana stężenia MPD i HNO<sub>3</sub> w czasie, temperatura 10°CRys. 4. Zmiana stężenia MPD i HNO<sub>3</sub> w czasie, temperatura 15°C

Rys. 5. Zmiana stężenia MPD i HNO<sub>3</sub> w czasie, temperatura 20°C

### 3. Wyniki badań i dyskusja

#### 3.1. Wyznaczanie rzędowości i stałej szybkości reakcji

Szybkość ( $v$ ) reakcji nitrowania MPD można opisać równaniem kinetycznym, uwzględniającym stężenia obu substratów [9, 11]:

$$v = -k \cdot (C_{MPD})^m \cdot (C_{KA})^n, \quad (1)$$

gdzie  $k$  oznacza stałą szybkości reakcji, natomiast suma wartości  $n$  i  $m$  jest całkowitym rzędem danej reakcji.

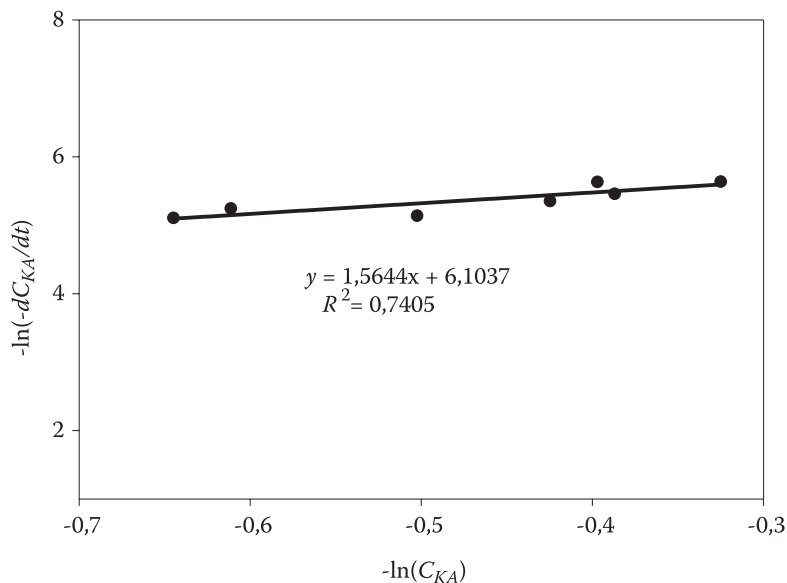
Analizując zmianę stężenia 2-metylopirymidyna-4,6-dionu i kwasu azotowego w czasie (rys. 2-5), można przyjąć, że zmiana stężenia MPD w trakcie syntezy jest minimalna w porównaniu ze znaczną zmianą stężenia HNO<sub>3</sub>. Dlatego też w dalszych rozważaniach dla uproszczenia pominięto zmianę stężenia MPD w czasie, a skupiono się głównie na kwasie azotowym jako czynniku w największym stopniu wpływającym na parametry kinetyczne reakcji. Po powyższym uproszczeniu szybkość reakcji można zapisać jako:

$$v = -k \cdot (C_{KA})^n = \frac{dC_{KA}}{dt}, \quad (2)$$

gdzie  $n$  oznacza rzędowność reakcji. Logarytmując obie strony równania, otrzymuje się liniową zależność [9]:

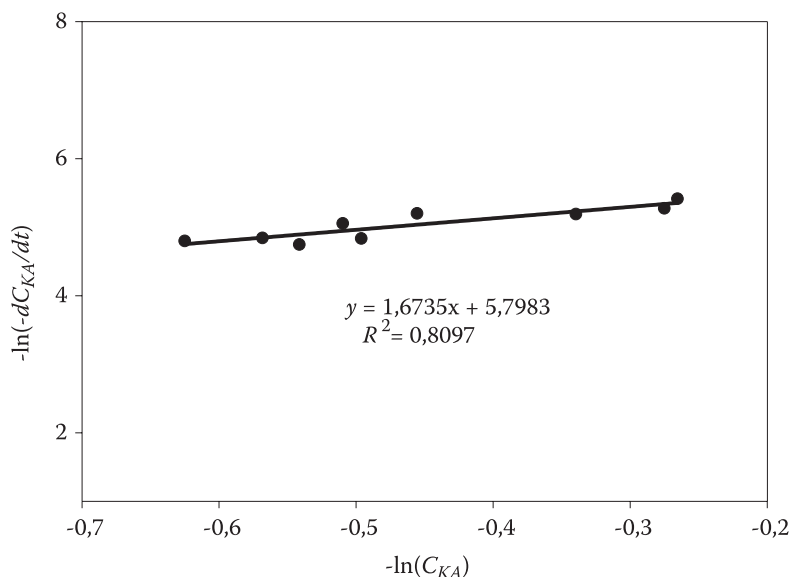
$$\ln\left(-\frac{dC_{KA}}{dt}\right) = \ln(k) + n \ln(C_{KA}). \quad (3)$$

Wykorzystując uzyskane dane zobrazowane na rysunkach 2-5 ustalone wartości zmian stężenia kwasu azotowego w czasie zostały przedstawione na wykresach w postaci zlogarytmowanej:  $\ln\left(-\frac{dC_{KA}}{dt}\right)$  w zależności od wartości  $\ln(C_{KA})$  (rys. 6-9). Współczynnik nachylenia prostej odpowiada rzędowności reakcji w danej temperaturze, natomiast wyraz wolny ma wartość logarytmu naturalnego ze stałej szybkości reakcji. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Eksperymentalnie wyznaczona rzędowność reakcji sięgająca wartości około 1,6 sugeruje, że reakcja nitrowania może przebiegać jako reakcja pseudodrugiego rzędu. Fakt ten potwierdza dość dobre pokrywanie się (współczynnik korelacji około 0,95 dla wszystkich temperatur) punktów doświadczalnych z prostymi obrazującymi zależność odwrotności stężenia substratu od czasu, co charakteryzuje reakcje drugorzędowe. Dla porównania, współczynnik korelacji punktów doświadczalnych z prostymi

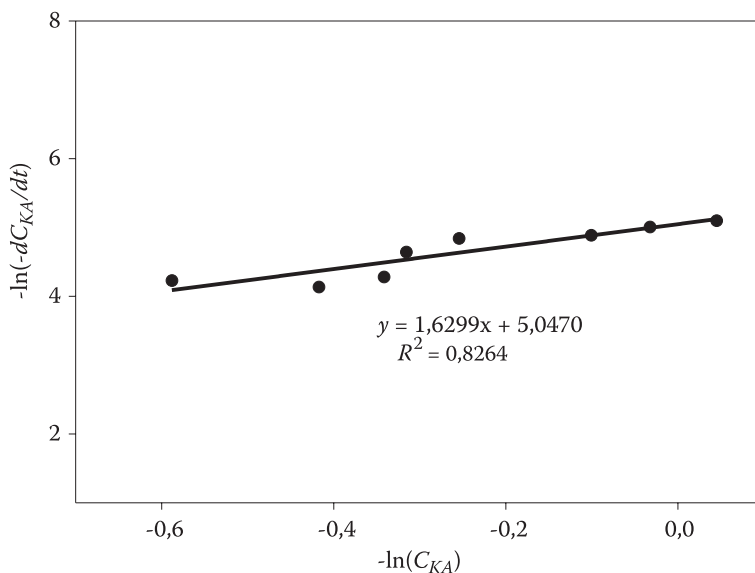


Rys. 6. Zależność  $\ln\left(-\frac{dC_{KA}}{dt}\right)$  od wartości  $\ln(C_{KA})$  dla temperatury 5°C

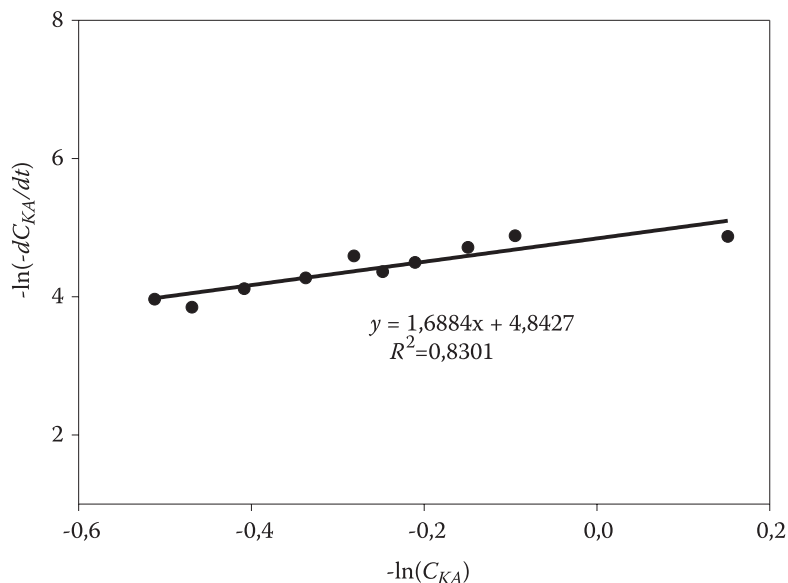
charakterystycznymi dla reakcji pierwszorzędowych (prostoliniowa zależność logarytmu naturalnego ze stężenia substratu od czasu) wynosił około 0,91.



Rys. 7. Zależność  $\ln\left(-\frac{dC_{KA}}{dt}\right)$  od wartości  $\ln(C_{KA})$  dla temperatury 10°C



Rys. 8. Zależność  $\ln\left(-\frac{dC_{KA}}{dt}\right)$  od wartości  $\ln(C_{KA})$  dla temperatury 15°C



Rys. 9. Zależność  $\ln\left(-\frac{dC_{KA}}{dt}\right)$  od wartości  $\ln(C_{KA})$  dla temperatury 20°C

TABELA 1

Wyznaczone parametry kinetyczne

Lp.	Temperatura [°C]	Stała szybkości reakcji $k$ [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	Wyznaczona rzędowość reakcji $n$	pseudorzędowość reakcji
1	5	$2,23\cdot 10^{-3}$	1,56	2
2	10	$3,02\cdot 10^{-3}$	1,67	
3	15	$6,41\cdot 10^{-3}$	1,63	
4	20	$7,86\cdot 10^{-3}$	1,69	

### 3.2. Wyznaczanie energii aktywacji

Wartości stałych szybkości reakcji rosną razem ze wzrostem temperatury, w której prowadzone było nitrowanie MPD (tab. 1). Do wyznaczenia energii aktywacji badanej reakcji zostało wykorzystane prawo Arrheniusa:

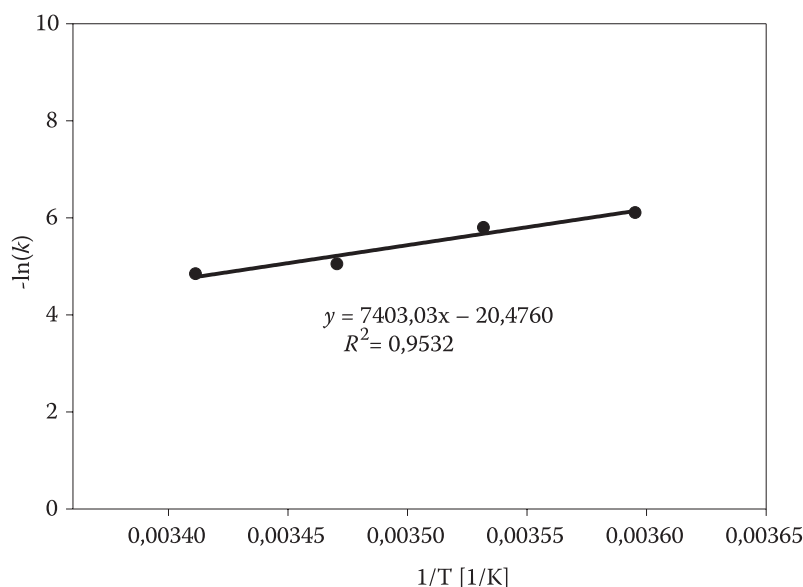
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (4)$$

a dokładniej jego zlogarytmowana wersja



$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}, \quad (5)$$

której obrazem graficznym jest linia prosta. Energia aktywacji oznaczona jest symbolem  $E_a$ ,  $R$  to stała gazowa,  $A$  — czynnik przedwykładniczy,  $T$  — temperatura. Punkty naniesione na wykres zależności zlogarytmowanej wartości stałej szybkości reakcji  $k$  od odwrotności temperatury, z dużą dokładnością (współczynnik korelacji 0,95) leżą w linii prostej. Z równania tej prostej można wyznaczyć wartość energii aktywacji ( $\sim 61,5$  kJ/mol) dla badanej reakcji (rys. 10).



Rys. 10. Zależność zlogarytmowanej stałej szybkości reakcji od odwrotności temperatury

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań potwierdziły zależność stałej szybkości reakcji nitrowania MPD od temperatury. Określono rzędowość reakcji na poziomie  $\sim 1,65$ . Potwierdzono założenie wystosowane przez autorów pracy [9], że nitrowanie 2-metylopirymidyna-4,6-dionu jest reakcją pseudo-drugorzędową. Wyniki otrzymane przy wykorzystaniu metody pobierania próbek z reaktora w odpowiednich odstępach czasu okazały się zadowalające. Metoda ta jest szybsza i mniej uciążliwa od procedury zastosowanej w pracy [9].

Obliczona wartość energii aktywacji ( $\sim 61,5$  kJ/mol) okazała się o około 50% wyższa niż wartość  $E_a$  uzyskana w pracy [9]. Powodem tej rozbieżności może być

zastosowanie innego składu mieszaniny nitrującej, w której dymiący kwas azotowy (98%) został zastąpiony stężonym kwasem azotowym (65%). Woda w pewnym stopniu utrudnia przebieg reakcji nitrowania, dlatego też próg energetyczny aktywacji tego procesu może być wyższy od tego, który charakteryzuje nitrowanie w kwasach azotowym i siarkowym o stężeniach bliskich 100%.

Korzystając z uzyskanych parametrów kinetycznych i zakładając optymalny stopień przereagowania na ok. 65% wartości teoretycznej [10], można wyznaczyć czas osiągnięcia takiej wydajności w zależności od temperatury procesu. Do tego celu wykorzystano scałkowane równanie (2), które uzyskuje postać [9]:

$$t = -\left(\frac{1}{k}\right) \left[ \frac{C_{KA}^{1-n}}{1-n} \right]_{C_{KApocz}}^{C_{KAkon}}, \quad n \neq 1 \quad (6)$$

lub

$$t = -\left(\frac{1}{k}\right) \ln \left[ \frac{C_{KAkon}}{C_{KApocz}} \right], \quad n = 1, \quad (7)$$

gdzie  $t$  jest czasem reakcji,  $C_{KAkon}$  i  $C_{KApocz}$  to początkowe i końcowe stężenie kwasu azotowego. Dla kolejnych temperatur 5, 10, 15 i 20°C czas ten wynosi odpowiednio 411, 296, 141 oraz 113 minut. Zadowalająca szybkość reakcji jest możliwa w 15 i 20°C, ponieważ czas reakcji w zaproponowanych warunkach nie przekracza 2,5 godziny. Mając natomiast na uwadze egzotermiczny charakter reakcji nitrowania MPD, wskazane jest ze względów bezpieczeństwa utrzymywanie możliwie niskiej temperatury procesu, zatem w tym przypadku 15°C jest temperaturą optymalną.

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 19.05.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2008 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. HIKKIO, *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] A. K. MANDAL, S. K. SAHU, V. V. JADHAV, V. L. NARASIMHAN, *Reaction Kinetics and Process Optimization for Nitration of 2-Methyl-4,6-Dihydroxy-Pyrimidine*, International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Xi'an, Shaanxi, China, 23-26.10.2007.
- [10] Z. CHYŁEK, S. PIETRZYK, *Wpływ wody na otrzymywanie 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7)*, Biul. WAT, 2, 2007, 297-305.
- [11] G. M. BARROW, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, 1978.

Z. CHYŁEK

### Reaction kinetics for nitration of 2-methylpyrimidine-4,6(1H,5H)-dione

**Abstract.** 1,1-Diamino-2,2-Dinitroethene (FOX-7) is synthesised of 2-methylpyrimidine-4,6(1H,5H)-dione (MPD). In order to optimise temperature and reaction time, the reaction kinetics have been studied at four different temperatures (5, 10, 15, and 20°C) keeping all the other parameters constant. In the present studies, it is found that an optimum temperature of nitration (15°C) and a reaction rate follows a pseudo second order. The reaction time evaluated for 65% conversion is around 141 minutes at 15°C based on the kinetics. Activation energy of MPD nitration is found to be 61.5 kJ/mol, using reaction kinetic data based on temperature dependent rate equation derived from the Arrhenius's law.

**Keywords:** 1,1-diamino-2,2-dinitroethene, kinetics, synthesis

**Universal Decimal Classification:** 544.4

