

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

Zbigniew Chylek, Sylwia Pietrzyk

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

**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 następnie hydroлізуje dając FOX-7. Przeprowadzono próby nitrowania przy różnych stosunkach molowych kwasu siarkowego do azotowego i przy powiększeniu skali procesu. Otrzymane wyniki potwierdzają, że obecność niewielkiej ilości wody poprawia wydajność otrzymywania FOX-7.*

## 1. Wprowadzenie

1,1-Diamino-2,2-dinitroeten (DADNE, FOX-7) otrzymany po raz pierwszy przez Latypova w 1998 roku [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].



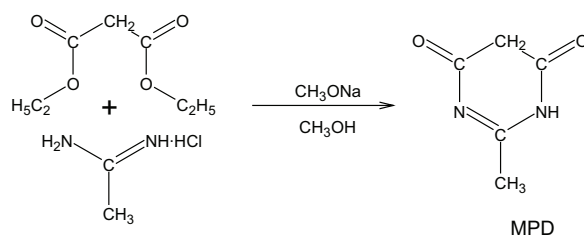
Rys. 1. Model cząsteczki 1,1-diamino-2,2-dinitroetenu (FOX-7)

Związek ten otrzymuje się nadrode 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-dionu (MPD). W pierwszym etapie powstają odpowiednie pochodne nitrowe, które następnie w wyniku hydroлізу (lub amonolizy) rozpadają się dając FOX-7 [1,2,8].

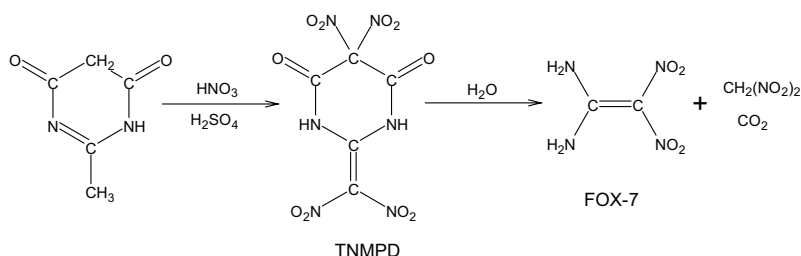
Obecnie najpraktyczniejszą metodą otrzymywania FOX-7 jest jak się wydaje synteza oparta na nitrowaniu 2-metylopirymidana-4,6-dionu [8], otrzymywanego na drodze kondensacji chlorowodoru acetamidyny z malonianem dietylu w środowisku zasadowym (rys. 2) [9]. W odpowiednio dobranych warunkach wydajność otrzymywania 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 hydroлізуje dając FOX-7 (z wydajnością  $(70 \div 80)\%$ ), 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 ilości kwasu azotowego [8,11] oraz ilości kwasu siarkowego na wydajność otrzymywanego FOX-7 [10]. 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 początkowego

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.



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



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

Ostatnim etapem badań była optymalizacja składu mieszaniny nitrującej zawierającej kwas azotowy o początkowym 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.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Synteza FOX-7

Podstawowy przepis syntezy FOX-7 opiera się na opracowaniu [10]: 15 g (0,12 mol) substratu rozpuszczono w 75 ml stężonego kwasu siarkowego (95%,  $d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$ ), przy mieszaniu, w temperaturze ok. 20 °C. Do otrzymanego roztworu dodano w ciągu 10 minut w temperaturze (15 ÷ 20) °C 24 ml stężonego kwasu azotowego (100%,  $d = 1,52 \text{ g cm}^{-3}$ ). Powstałą mieszaninę intensywnie mieszano w temperaturze ok. 15 °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 ÷ 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 bezwodnym (100% HNO<sub>3</sub> i 100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Kwas siarkowy zatężano dodając odpowiednią ilość oleum 30%.

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 wkraplania HNO<sub>3</sub>, 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 ( $75 \div 180$ ) ml.

## 2.2. Analiza produktów syntezy

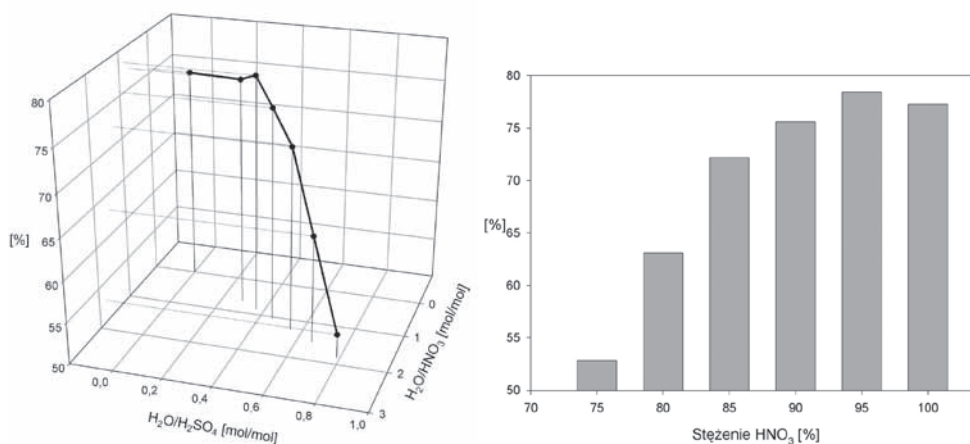
W przypadku, gdy stopień zanieczyszczenia otrzymanego surowego produktu budził wątpliwości, analizowano próbkę metodą instrumentalnej chromatografii cienkowarstwowej. W tym celu acetonowe roztwory wzorca FOX-7 i badanych próbek o stężeniu 1 mg/ml nanoszono, za pomocą aplikatora Linomat IV, na linie startowe płytek chromatograficznych pokrytych żelazem krzemionkowym (Merck, nr katalogowy 1.05548; objętość dozowania 1  $\mu$ 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  $\lambda_{\max}$ , przy której absorpcja UV analizowanych substancji osiąga wartość maksymalną [11].

## 3. Wyniki badań i dyskusja

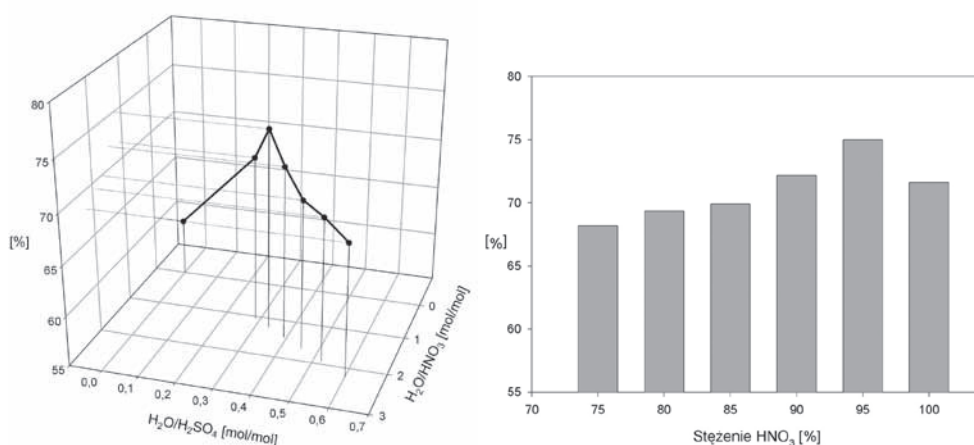
Otrzymane wyniki wskazują jednoznacznie, że obecność niewielkiej ilości wody w procesie nitrowania nie tylko nie obniża lecz wręcz poprawia wydajność reakcji w porównaniu z nitrowaniem w środowisku bezwodnym. Przy małej skali procesu (rys. 4) uzyskano najwyższą wydajność (78%) gdy użyto kwasu siarkowego i azotowego o stężeniach 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  $\text{HNO}_3$  o stężeniu 75%).



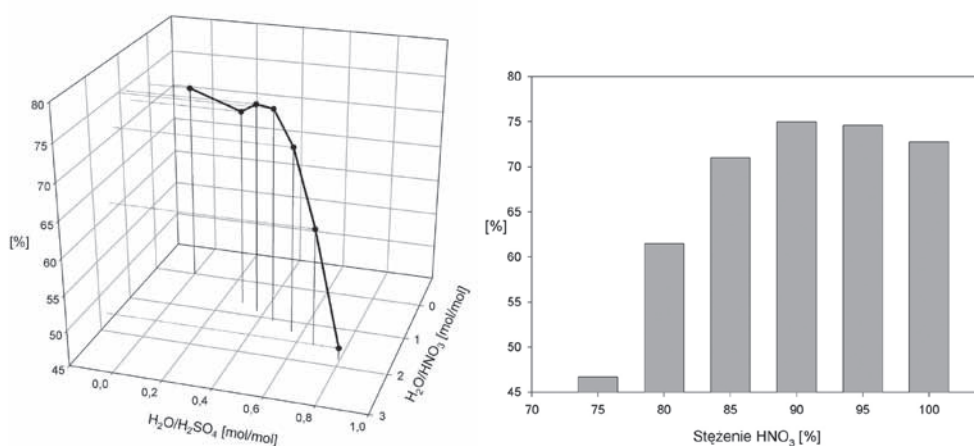
**Rys. 4.** Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od: stosunku molowego wody do  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (po lewej), oraz stężenia procentowego używanego  $\text{HNO}_3$  (przy użyciu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% - po prawej). Mała skala procesu przy stosunku molowym ( $\text{MPD}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:4,8:11,2

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  $\text{HNO}_3$  ok. 1,24). Zauważalny jest wpływ stężenia kwasu siarkowego (95%) na równowagę w układzie, ponieważ wraz z jego nadmiarem wprowadzono dodatkowo większą ilość wody. Ponownie najlepsze wyniki (wydajność 75%) osiągnięto używając kwasów siarkowego i azotowego o stężeniach 95%. Natomiast wpływ rozcieńczania kwasu azotowego na spadek wydajności procesu nie jest tak drastyczny jak przy poprzednich badaniach. Stosując 75%  $\text{HNO}_3$  uzyskano 68%-ową wydajność procesu, wyższą nawet od wydajności uzyskanej dla procesu prowadzonego w warunkach bezwodnych (61%).

Wyniki badań przeprowadzonych w powiększonej skali (rys. 6) potwierdziły poprawność wcześniejszych ustaleń. Najlepiej sprawdził się układ kwasów o stężeniach: siarkowy (95%) i azotowy (90%).



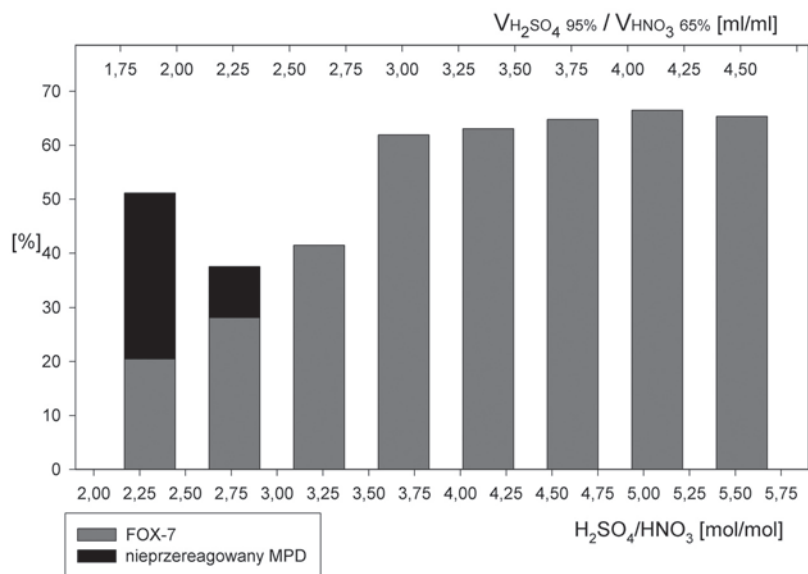
**Rys. 5.** Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od: stosunku molowego wody do  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (po lewej), oraz stężenia procentowego używanego  $\text{HNO}_3$  (przy użyciu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% - po prawej). Mała skala procesu przy stosunku molowym (MPD: $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:4,8:17,8



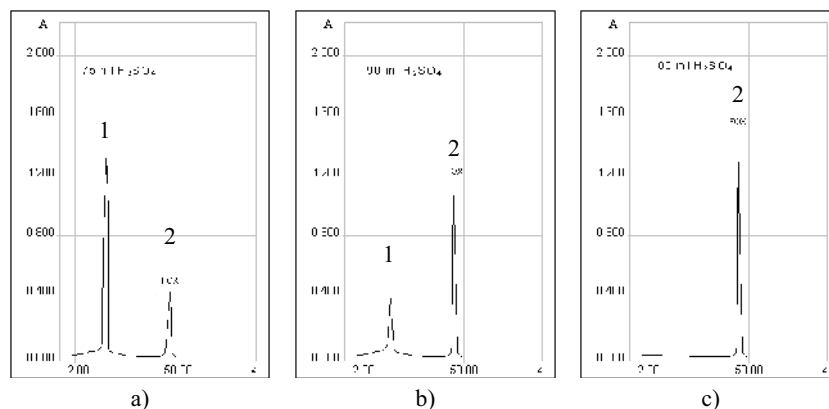
**Rys. 6.** Zależność wydajności procesu otrzymywania FOX-7 od: stosunku molowego wody do  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (po lewej), oraz stężenia procentowego używanego  $\text{HNO}_3$  (przy użyciu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95% - po prawej). Duża skala procesu przy stosunku molowym (MPD: $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 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 stosowanego kwasu siarkowego (rys. 7). Gdy zastosowano najmniejszą ilość  $H_2SO_4$  otrzymany produkt był w dużym stopniu zanieczyszczony nieprzereagowanym substratem (MPD). Analiza chromatograficzna wykazała, iż przy stosunku molowym  $H_2SO_4/HNO_3$  ok. 2,3 uzyskano FOX-7 w ok. 60% zanieczyszczony MPD (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  $H_2SO_4/HNO_3$  ok. 5,1 (ok. 4,1 ml  $H_2SO_4$  95% na 1 ml  $HNO_3$  65%).



Rys. 7. Zależność wydajności nitrowania kwasem azotowym 65% od ilości użytego kwasu siarkowego 95%.



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 wprowadzana (w stosunku molowym ok. 1 : 1 do HNO<sub>3</sub>) 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]. Obok procesu nitrowania MPD przebiega równolegle niepożądana reakcja rozkładu tego substratu. 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 prowadzonego w warunkach bezwodnych.

W wyniku nitrowania MPD kwasem azotowym 65% udało się otrzymać produkt. Jego wydajność i stopień zanieczyszczenia substratem zależały ściśle od ilości stosowanego kwasu siarkowego. Jego niedomiar skutkuje niepełnym przereagowaniem MPD, którego znaczne ilości znaleziono w wydzielonym produkcie. Przy odpowiednim nadmiarze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ponad 5 moli na 1 mol HNO<sub>3</sub>, przy stosunku molowym H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ok. 0,65) można uzyskać czysty FOX-7 z ponad 65%-ową wydajnością. Jest to wartość niewiele niższa (o ok. 10%) od wydajności FOX-7 otrzymywanego w wyniku nitrowania MPD drogim, dymiącym kwasem azotowym (100%). Wynik ten jest zadawalający, ponieważ zastosowanie kwasu stężonego (65%) pozwala na obniżenie kosztu otrzymywania FOX-7 nawet o ok. 25%, mimo konieczności wprowadzania sporego nadmiaru kwasu siarkowego.

#### Podziękowanie

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

#### Literatura

- [1] N. Latypov, J. Bergman, A. Langlet, U. Wellmar, U. Bemm, *Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene*, Tetrahedron **54**, pp. 11525-11536, 1998.
- [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-Dinitroethene-1,1-diamine (FOX-7) – properties, analysis and scale-up*, 32<sup>nd</sup> Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001.
- [4] B. Janson, H. Bergman, C. Eldsater, C. Lamnevik, H. Ostmark, *FOX-7 – a novel, high performance, low-vulnerability high explosive for warhead applications*, 20<sup>th</sup> 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*, 34<sup>th</sup> Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 24-27.06.2003.
- [6] R. Wild, U. Teipel, *Characterization and explosive properties of FOX-7*, 35<sup>th</sup> Int. Ann. Conf. 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**, pp. 1997-1998, 1998.
- [8] A.A. Astratiev, A. Dashko, D. Mershin, A. Stepanov, A. Urazgildiev, *Russian Journal of Organic Chemistry* **37**, pp. 729-733, 2001.
- [9] L. P. Ferris, A. R. Ronzio, *A series of 2-methyl-5-alkyl-4,6-dihydroxypyrimidines*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, pp. 606-607, 1940.

- [10] Z. Chyłek, S. Cudziło, J. Błądek, S. Pietrzyk, *Optimization of 1,1-diamino-2,2 dinitroethene synthesis*, 8<sup>th</sup>. Int. Sem. "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, pp. 283-290, 2006.
- [12] E. Holmgren, H. Carlsson, P. Goede, N. Latypov, C. Crescenzi, *Characterization of FOX-7, its precursors and possible byproducts*, 34<sup>th</sup> Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 24-27.06.2003.