

无氯 TA TB 的合成进展

周新利

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 根据国内外文献, 综述了钝感炸药 TA TB 的合成方法, 介绍了几种含氯 TA TB 改进的合成方法, 着重讨论采用不同原料和路线合成无氯 TA TB 的进展, 特别介绍了利用氢的 VNS 直接胺化法合成 TA TB 的原理和有关工艺路线, 包括反应原材料、物料配比、胺化剂及其加入方式、淬灭反应的方法对产物得率、粒度、纯度和表观形貌的影响。VNS 法是合成多硝基多氨基硝基芳烃类含能材料的一种新方法。

关键词: 有机合成; 钝感炸药; TA TB; 替代亲核取代反应

中图分类号: TJ55; TQ 564

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2006)01-0026-03

Progress in the Synthesis of TA TB Free from Chloride

ZHOU Xin-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract Based on references, synthesis methods of insensitive explosive TA TB are summarized. Modified synthesis methods of TA TB containing chloride compounds are simply introduced. The progresses in the synthesis of TA TB free from chloride by different raw materials and synthesis process are mainly introduced, especially direct amination synthesis principle and process of TA TB according to vicarious nucleophilic substitution of hydrogen (VNS) are emphasized, including influences of raw materials, mole specific, amination agent and its addition methods, methods of quenching reaction on yield, particle size, purity and physical appearance. It is shown that VNS is a new method for preparation of energetic materials containing multi nitro and amino aromatic compounds.

Key words: organic synthesis; insensitive explosive; TA TB; vicarious nucleophilic substitution reaction

引 言

TA TB 是钝感单质炸药, 常用于核航弹、核弹头及制备以 TA TB 为基的塑料黏结炸药。目前, 生产 TA TB 的方法主要是用硝硫混酸硝化均三氯苯 (TCB), 得到中间体 1, 3, 5-三氯-2, 4, 6-三硝基苯 (TCTNB), 然后在甲苯中经氨气或液氨胺化制得^[1]。

TA TB 的含氯量是一项很重要的技术指标, 直接影响产品的热安定性等性能, 对药柱成型、药柱强度、金属弹体等有不良作用^[2]。成品中含氯副产物一直是人们关注的主要问题, 尤其是无机杂质 NH₄Cl 占总杂质含量的 80% 以上, 杂质的含量超过一定的值后 TA TB 变黑, 变粗糙, 降低了总得率, 而且会改变 TA TB 的晶体表面形貌。因此, 降低或去除 TA TB

成品中的含氯量对提高 TA TB 质量具有重要意义。

通过改进合成工艺条件和粗品精制, 可以降低成品中的氯含量, 并能满足国防使用要求, 但 TCB 价格昂贵, 供应不稳定, 不易购买。因此, 探索和开发新的廉价的、安全和环境友好的无氯 TA TB 生产技术和合成路线十分迫切。

1 含氯 TA TB 合成的改进

针对含氯 TA TB 合成方法中原料昂贵的缺点, 各国研究者对低氯 TA TB 的合成方法进行了研究。李星等人^[3]用 3, 5-二氯苯胺和三聚氰氨为原料, 经缩合、硝化、胺化得到高纯度的 TA TB。该法反应条件易于实现, 原料成本明显降低。

文献[4]报道了以 3, 5-二氯-2, 4, 6-三硝基苯甲

收稿日期: 2005-04-26; 修回日期: 2005-10-08

作者简介: 周新利(1973-), 男, 讲师, 博士, 主要从事含能材料方面的研究。

醚, 3, 5-二氯苯甲醚为原料, 在不同条件下制备高纯度、高得率的TA TB。这些方法都是以含氯化物合成TA TB, 产物中不可避免地含有各种含氯杂质。

2 无氯TA TB 的合成

2.1 合成方法简介

为了克服TA TB 中的含氯杂质, 寻求以无氯原料替代TCB, 国内外的专家研究出了合成TA TB 的新路线。如: (1) 间苯三酚经硝化成三硝基间苯三酚, 然后氯化合成TA TB; (2) 3, 5-二羧基硝基苯经酯化、氯化、重排合成3, 5-二氨基苯, 再经硝化、氯化, 最终合成TA TB; (3) TNT 经氧化、脱羧、还原、硝化, 最后氯化合成TA TB; (4) 间三甲苯经硝化、氧化、氯化, 然后重排得TA TB; (5) 间三甲氧基苯经磺化、硝化、氯化合成TA TB。

南京理工大学的魏运洋^[5-6]以廉价的苯甲酸为原料经硝化、Schmidt反应、硝化和胺化4步反应合成TA TB, 采用氨气作为胺化剂, 在50℃强烈搅拌下通入氨气进行胺化。该方法合理利用取代基的定位和活化效应, 特别是中间体在合成过程中起到了关键作用。实验发现, 该合成路线的反应选择性好, 产量高, 可以得到不含氯化物的TA TB。与均三氯苯法相比, 原材料成本大幅度降低。

以TNT为原料合成TA TB^[7], TNT在二氧杂环乙烷中与H₂S生成4-氨基-2, 6-二硝基甲苯, 然后在硝硫混酸中硝化制得五硝基苯胺, 五硝基苯胺在苯、氯化甲烷或其他溶剂中用NH₃进行氨解得到目标产物TA TB。该制备方法容易进行而且反应物比较廉价, 属于无氯合成TA TB, 所用胺化剂为NH₃。

以1, 3, 5-三羟基苯为起始反应物通过3步法合成无卤TA TB^[8], 避免了卤化物试剂的使用, 是比较新颖的无氯TA TB合成方法。整个反应由硝化、烷基化和胺化组成。理论上, 可有两种不同的反应顺序: (1) 硝化、烷基化和胺化; (2) 烷基化、硝化和胺化。研究发现, 顺序(1)较好, 而且胺化步骤的副产物是乙醇, TA TB的综合得率为87%。还研究了通过胺化三甲氧基三硝基苯、三乙氧基三硝基苯和三丙氧基三硝基苯制备TA TB的方法。该法仍采用NH₃胺化剂, 属于无氯合成TA TB。这些方法工艺复杂, 反应温度和压力较高, 不易实现工业化, 而且存在安全性和环境问题, 探索新的环境友好的无氯合成方法显得十分必要。

2.2 VNS 胺化法合成TA TB

氢的替代亲核取代反应(VNS)是在亲电性芳

环上引入碳亲核试剂的一个非常好的方法^[9]。在硝基芳烃化合物上引入含离去基团的碳负离子, 通过脱去HX进行重芳烃化得到含不同取代基的多硝基化合物。碳亲核物质的组成为CHXYR, X是离去基团(X=Cl, Br, OPh, SPh等), Y是碳负离子上的稳定基团(Y=SO₂Ph, SOPH, CN, COOR等), R是取代基(R=H, 烷基, 芳基等)^[10]。文献用不同的碳亲核试剂和含不同取代基的硝基化合物合成了众多的硝基芳烃化合物。

在研究碳负离子亲核试剂进行氢的VNS反应的基础上, 研究以氮负离子作为亲核试剂进行氢的VNS反应, 实现了硝基芳烃的直接胺化, 促进了以TA TB为代表的多硝基多氨基硝基芳烃(含杂环化合物)的VNS直接胺化合成, 开辟了一条新的合成路线。采用VNS方法合成TA TB, 可选择的原料有2, 4, 6-三硝基苯胺和间三硝基苯等, 然后在常温常压下用胺化效果不同的胺化剂胺化2, 4, 6-三硝基苯胺, 可制得TA TB。

R. D. Schmidt等^[11]把2, 4, 6-三硝基苯胺和胺化剂TMHI(1, 1, 1-三甲基胍的碘盐)溶解于DM SO, 然后加入碱(甲醇钠或乙醇钠)在室温下反应3h, 得率为80%~90%, 纯度可达99%。

VNS反应使用了强碱, 可以和酸或水进行淬灭反应, 诱导TA TB沉淀出来, 并可控制产品的粒度范围。用无机酸、有机酸和水淬灭反应生成TA TB的方法, 可以制得粒度和表观形貌不同的TA TB, 用无机酸或水淬灭反应产品的粒度范围较窄(0.2~1.0 μm); 而利用弱有机酸在无水时可以得到粒度较大的TA TB, 如用一水柠檬酸在DM SO中淬灭反应, 颗粒的粒度可在1~10 μm内变化; 而利用水杨酸可获得粒度更大的TA TB(20~30 μm)。

TMHI具有毒性且价格昂贵, 反应过程中产生挥发性有害气体三甲基胺。文献[1]研究了廉价、低毒、不产生气体的羟基胺作为胺化剂, 在DM SO与甲醇钠中与2, 4, 6-三硝基苯胺在65℃下反应6~12h, 纯度可达97%, 得率达到74%。文献还对反应试剂配比对得率和纯度的影响、TMHI的加入方法和淬灭反应方法对得率和表观形貌的影响进行了系统研究。

A. R. Mitchell等^[11]以D炸药和苦味酸为原料在适当条件下与尿素反应, 将其转化为2, 4, 6-三硝基苯胺, 其中以D炸药为原料的得率可达80%, 以苦味酸为原料的得率达到88%, 然后用TMHI羟基胺等胺化剂在DM SO中进行VNS亲核取代反应制备TA TB; 研究了用2, 4, 6-三硝基苯胺和4-氨基-1, 2,

4-三唑(A TA)制备TA TB,得率为91%,并得到胺化剂反应活性随价格的增加而增加的顺序为羟基胺、ATA、TMHI

用 $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 复合硝化剂硝化廉价的对硝基苯胺得到2,4,6-三硝基苯胺,然后再进行VNS直接胺化的两步法合成TA TB,得率在95%~98%^[12-13]。以间三硝基苯为原料,用ATA、TMHI在DM SO和甲醇钠中反应制备TA TB,得率分别为98%和61%^[14]。将TNT氧化为三硝基苯甲酸(TNBA)后经热脱羧制备间三硝基苯(TNB)^[14],再经VNS直接胺化制备TA TB。

R. D. Schmidt等总结了用VNS方法合成TA TB的研究成果^[15-18],分析了TA TB晶体结构,分析和确定了杂质的控制、反应物对纯度和得率的影响、粒度控制、产品质量随反应条件的变化、溶剂和碱的选取、产物分离及安全环境问题;进行了DSC、化学反应性、撞击感度、火花和摩擦感度等性能测试,并与用传统方法合成的TA TB进行了比较;将VNS法放大,最大放大规模已经达到50g,目前,正在进行对VNS直接胺化合成TA TB千克级放大研究。

3 结 论

(1) 利用VNS直接胺化2,4,6-三硝基苯胺或间三硝基苯合成TA TB是较新颖的方法,可制得无氯TA TB,改善了产品质量,提高了试验操作的可靠性和安全性。

(2) 与TCB或TCTNB法相比,VNS法降低了生产成本且得率较高,可在常温常压下进行,反应条件温和,避免了高温、高压等单元反应操作,在胺化反应中不需要特殊的设备,简化了反应步骤,操作简单易行。该法降低了三废污染,满足绿色生产和对环境友好的要求。

参考文献:

- [1] Schmidt R D, Mitchell A R, Pagoria P F, et al Process development studies of a new production method for TA TB [C] Proceedings-Sensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego: CA, 1998
- [2] 陆增,易景缎,邱甬生 降低TA TB含氯量的研究[J] 火炸药学报(原火炸药),1996(4): 9-11
- [3] 李星,田野,陈博仁,欧育湘 合成三氨基三硝基苯的新方法[J] 含能材料,1997,5(4): 162-164
- [4] Ott Donald G, Benziger, Theodore M. Preparation of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene from 3, 5-dichloraniso le: U S, 4952 733[P] 1990
- [5] 魏运洋 DA TB、TA TB和其中间体的新合成法[J] 兵工学报,1992(2): 79-81
- [6] 魏运洋 1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯的合成新法[J] 应用化学,1990, 7(1): 70-71
- [7] Atkins, Ronald L, Nielsen, et al New method for preparing pentanitroaniline and triamino-trinitrobenzenes from trinitro toluene: U S, 4248 798[P] 1981
- [8] Anthony J Bellamy, Simon J Ward A new synthetic route to 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TA TB) [J] Propellants Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27: 49-58
- [9] Mieczyslaw M akosza, Jerzy W iniarski Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J] Acc Chem Res, 1987, 20: 282-289
- [10] Mieczyslaw M akosza, Jerzy G olinski Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen in nitroarenes with carbanions of α -haloalkyl phenyl sulfones [J] J Org Chem, 1984, 49: 1488-1494
- [11] Mitchell A R, Coburn M D, Schmidt R D, et al Resource recovery and reuse (R3) of explosives by conversion to higher value products [C] 1999 Life Cycles of Energetic Materials, FL: Orlando 1999
- [12] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D. New aminating reagent for the synthesis of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TA TB) and other insensitive energetic materials [R] UCRL-JC-121967, 1995
- [13] Mitchell A R, Pagoria P F, Schmidt R D. Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution: WO, 9635 659[P] 1996
- [14] Kastens M L, Kaplan J F. TNT into phloglucino l [J] Ind, Eng, Chem, 1950, 42(3): 402-413
- [15] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D. 1, 1, 1-trimethylhydrazinium iodide: A novel highly reactive reagent for aromatic amination via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J] J Org Chem, 1996, 61: 2934-2935
- [16] Mitchell A R, Pagoria P F, et al Vicarious nucleophilic substitution to prepare 1, 3-diamino-2, 4, 6-trinitrobenzene or 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene: U S, 5 569 783[P] 1996
- [17] Mitchell A R, Pagoria P F. Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution: U S, 6069 277[P] 2000
- [18] Mitchell A R, Pagoria P F, et al Vicarious nucleophilic substitution using 4-amino-1, 2, 4-triazole, hydroxylamine or o -alkylhydroxylamine to prepare 1, 3-diamino-2, 4, 6-trinitrobenzene or 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene: U S, 5 633 406 [P] 1997.