

文章编号: 1006-9941(2005)02-0132-05

## VNS 胺化合成炸药研究进展

李海波, 李波涛, 郁卫飞, 曾贵玉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 介绍了亲核取代氢(VNS)胺化原理, 概述了 VNS 胺化合成 TATB、DADNB、DATB、DATNT、CL-14、LLM-116、LLM-119 等炸药的研究进展。详细讨论、分析和比较了 VNS 胺化合成 TATB 的多条路线。并对 VNS 胺化法在炸药合成领域的进一步应用进行了展望。

**关键词:** 有机化学; 亲核取代氢(VNS); 炸药合成; 胺化; TATB

**中图分类号:** TJ55; O62

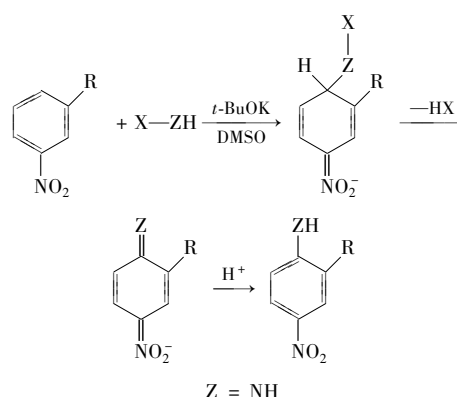
**文献标识码:** A

### 1 引言

多硝基多氨基芳香族炸药是炸药家族中的一类重要成员。氨基引入到多硝基芳香族化合物中, 与相应氢原子取代相比, 有更高的密度和更好的热稳定性, 并且获得更低的感度<sup>[1]</sup>。最近几十年, 人们相继开发出 1,1,1-三甲基碘化胍(TMHI)、4-氨基-1,2,4-三唑(ATA)<sup>[2,3]</sup>、取代亚磺酰胺<sup>[4]</sup>等一系列新型试剂, 可以在温和条件下与硝基芳环化合物发生 VNS(Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen)胺化反应。这些胺化反应有明显的位置选择性, 在温和条件下也具有相当高的得率。由于具有上述优点, VNS 胺化法被引入多硝基多氨基芳香族炸药合成领域。本文概述了 VNS 胺化原理以及国外应用 VNS 胺化法合成炸药的研究进展。

### 2 VNS 胺化原理

VNS 就是亲核取代氢, 原是一种将碳亲核体引入到亲电芳环上的较优方法, 其反应是先将带有离去基团(X)的碳负离子加到亲电芳环上, 然后通过消除 HX 去掉离去基团实现重芳构化<sup>[5]</sup>。这种方法被广泛用于硝基芳烃和带有硝基的杂环反应。类似的氨基亲核体(X-NH<sub>2</sub>)也能发生 VNS 反应, X 作为稳定负电荷的辅助基团并以 HX 形式消除, 最终引起  $\sigma$  中间体的重芳构化。VNS 胺化反应原理如下。



### 3 TATB 胺化合成

TATB 对热和撞击具有高度的稳定性, 常被用作衡量钝感炸药的标准物质<sup>[7]</sup>。在美国, TATB 传统的合成法是从较为昂贵的 1,3,5-三氯苯(TCB)出发, 在强酸条件下经高温(150 °C)硝化为 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB), 然后在甲苯中高温(150 °C)高压胺化为 TATB, 致使 TATB 的制备成本偏高。TCB 及其合成反应副产物具有环境危害性(芳环氯化物), 因此增加了副产物处理成本。为了克服 TATB 传统合成法的缺点, 近几年美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)含能材料中心采用 VNS 胺化法将 2,4,6-三硝基苯胺(苦基胺)转化为 TATB, 这是 VNS 胺化反应在炸药合成领域最成功的应用之一。LLNL 采用 VNS 胺化法将以往只能开放式焚烧或爆炸法销毁的退役军用 D 炸药、苦味酸和 TNT 转化为高附加值产品 TATB, 不但变废为宝, 而且避免了焚烧或爆炸法销毁对环境带来的危害。与传统方法比较, VNS 胺化法具有条件温和、相对成本低、工艺简单、对环境危害性小<sup>[8]</sup>等明显

收稿日期: 2004-06-29; 修回日期: 2004-09-23

作者简介: 李海波(1974-), 男, 助研, 主要从事炸药合成研究。

e-mail: seawave99@sohu.com

优点。LLNL 先后选用了 TMHI、羟胺和 ATA 三种试剂应用 VNS 胺化法将苦基胺转化为 TATB<sup>[9-11]</sup>。随着试剂反应活性的提高,其成本也随之增加<sup>[6]</sup>(见图 1)。

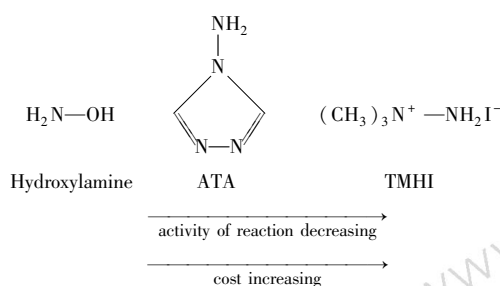
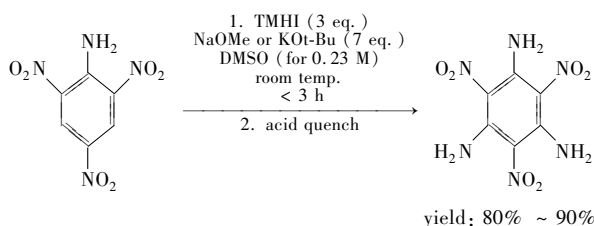


图1 VNS 胺化试剂

Fig. 1 VNS aminating reagents

### 3.1 TMHI 法胺化合成 TATB<sup>[12]</sup>

TMHI 为白色晶体,室温下在空气中稳定,是 VNS 法合成 TATB 最有效的胺化剂<sup>[9-11]</sup>。实际上 TMHI 与各种硝基取代的芳环反应引入氨基都得到较高的得率<sup>[6]</sup>。TATB 的 TMHI 法胺化合成路线如下所示。



反应得到的 TATB 纯度大于 99%,用傅立叶转换红外光谱 (FTIR) 和直接插入探针质谱法 (DIP-MS) 没有检测到不完全氨化产物 1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯 (DATB) 的存在。元素分析结果表明产品中含有碘 ( $\leq 1\%$ , 尚不知道以何种化合物形式存在) 和硫 ( $\leq 0.5\%$ , 以 DMSO 形式存在) 杂质。为了与常规合成方法进行比较,还对 VNS 法合成的 TATB 进行了差示扫描量热 (DSC)、化学反应性试验 (CRT)、高效液相色谱 (HPLC)、落锤撞击感度 ( $H_{50}$ )、电火花感度和摩擦感度测试。总体上与常规法合成 TATB 的测试结果相似,只有 DSC (起始温度) 比常规法合成 TATB 的低  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,可能是由于 TMHI 胺化合成的 TATB 颗粒偏细造成的。采用不同的反应猝灭剂处理产物溶液可得到不同粒度和不同颜色的 TATB 产品,纯度均在 99% 以上。具体见表 1。

虽然 TMHI 反应活性高,但本身固有的诸多缺点限制了它的进一步应用。用来制备 TMHI 的 1,1-二甲基胍和碘甲烷有毒并且相对昂贵。此外,用 TMHI 合

成 TATB 所产生的胺化副产物三甲胺有毒、易挥发,必须经过处理才能排放。在  $50\text{ g}$  合成规模的基础上放大还遇到了难以解决的低纯度和低得率问题,这就促使 LLNL 的科学家们去探求更好的 VNS 胺化合成 TATB 路线。

表 1 反应猝灭方法 (TMHI)

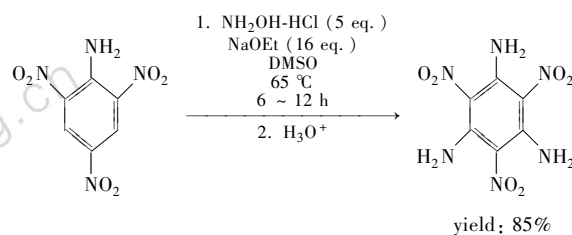
Table 1 Quench method of the reaction (TMHI)

quench method	temperature / $^{\circ}\text{C}$	particle size / $\mu\text{m}$	physical appearance
water	25	$<1^{1)}$	yellow powder
Aq. HCl	25	$<1^{1)}$	yellow powder
Aq. HNO <sub>3</sub>	25	$<1^{1)}$	pale tan-yellow powder
acetic acid (glacial)	25	$1 \sim 5^{1)}$	yellow-brown powder
citric acid/DMSO	25	$5 \sim 10^{1)}$	yellow-brown powder
salicylic acid/DMSO	$65 \sim 70$	$25 \sim 29^{2)}$	brown powder

Notes: 1) SEM; 2)  $D_{50}$ , Malven particle size analyzer.

### 3.2 羟胺法胺化合成 TATB<sup>[8]</sup>

与 TMHI 比较,羟胺虽然反应活性低,但具有价格便宜、低毒、不释放气体产物等优点。LLNL 最开始用羟胺法胺化苦基胺得到的是仅仅含有痕量 TATB 的 DATB<sup>[11]</sup>,但羟胺的低成本吸引 LLNL 的科学家们进行深入研究。最近研究表明:增加反应试剂用量,提高反应温度 ( $65 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),羟胺可将苦基胺完全胺化为 TATB。合成路线如下。



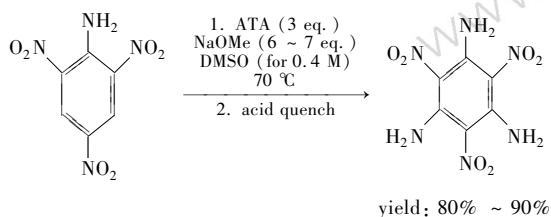
为了中和产生的 HCl 以保证反应持续进行,羟胺法合成 TATB 碱用量是 TMHI 和 ATA 法的两倍。大量的碱造成反应物呈浓浆状,使搅拌变得困难。小量合成实验的 TATB 纯度大于 97%。随着合成规模的放大,TATB 颜色逐渐变绿,甚至呈明显的褐绿色。基于光谱研究 (FTIR:  $3420\text{ cm}^{-1}$  单峰, MS:  $M^+ = 242$ , 在  $m/e$  为 225 和 226 处有信号存在) 和理论计算,确定杂质是 TATB 被羟胺部分还原所生成的 1,3,5-三氨基-2-亚硝基-4,6-二硝基苯,估计最高含量可达 10%,通过在反应体系中引入氧化剂或自由基捕获剂可以降低该杂质含量。

由于采用羟胺法合成 TATB 的成本最低,目前该

研究仍在继续。

### 3.3 ATA 法胺化合成 TATB<sup>[8,13]</sup>

Katritzky<sup>[2]</sup>最先报道了用 ATA 来胺化硝基芳环反应。由于用羟胺胺化苦基胺遇到了困难(杂质含量较高),LLNL 转而研究用 ATA 作为第三种胺化试剂。在室温下用 ATA 胺化苦基胺也遇到了同羟胺一样的困难,得到的产物也是 DATB。然而,提高温度后(65 ~ 70 °C),ATA 与苦基胺反应非常完全并得到了优异的得率。



以 ATA 为胺化剂具有明显的优点。首先是苦基胺浓度可显著提高,而且能保持较高的得率和较好的质量,小量合成实验苦基胺浓度最高可达 0.6 M; 第二,反应试剂不含卤素,因此就消除了卤素对 TATB 的污染; 第三,苦基胺转化完全,TATB 产品纯度在 99% 以上,最高可达 99.9%,且产品颜色非常好,没有用 TMHI 和羟胺做胺化剂时出现产品颜色变差的缺点。唯一的问题是 ATA 价格相对较高,但 ATA 合成简单,随着大规模生产,价格必然会有所降低。

由于使用 ATA 具有上述优点,1999 年,LLNL 选择 ATA 作为 VNS 法放大合成 TATB 的最佳试剂。在 LLNL 的高能炸药应用研究室(HEAF)放大到 100 g 取得成功后(得率 92%,纯度 99%),又在 LLNL 化学工艺园 300 厂区的 50 L 玻璃反应器中进行了 1 kg 优化合成实验(得率为 80%,颗粒尺寸 30 μm,纯度达到 99%)。1 kg 合成规模的 TATB 部分测试性能已达到常规合成法的水平,具体见表 2。

表 2 小量合成 TATB 测试结果(1 kg ATA 反应)

Table 2 Small scale test results of TATB  
(from 1 kg ATA reaction)

test item	test results
drop hammer, $H_{50}$ /cm	170 (max. = 177)
spark sensitivity	0/10 (1.0 Joule)
friction sensitivity	0/10 (using 36 kg)
CRT/ml · 0.25 g <sup>-1</sup>	0.009
DSC, $T_{onset}$ /°C	367

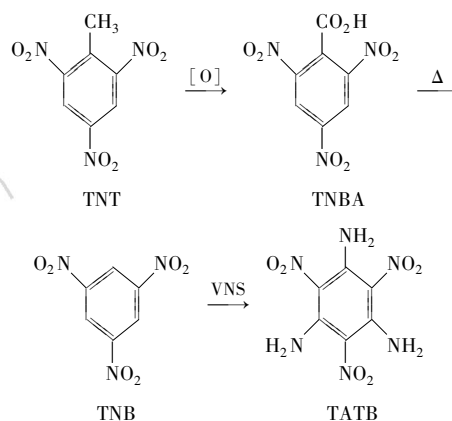
接下来花费了数月时间将 LLNL 的工艺转到

Pantex 工厂进行中试研究,最初的实验由于 NaOMe 表面被 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 钝化而失败,但接下来的系列研究得到得率为 75%、纯度大于 99% 的 TATB。截止 2001 年 10 月,这一规模的中试研究仍在继续。LLNL 计划 2002 年第三季度在 Pantex 工厂完成 30 gallon 和 100 gallon 反应器中试研究,达到每批生产 15 ~ 60 kg TATB 的水平。计划于 2003 年第三季度完成 200 gallon 反应器中试研究,在 2004 年底完成 200 gallon 反应工艺优化, TATB 平均粒径达到期望的 30 ~ 60 μm,并降低溶剂用量,减少三废产生量,全面完成 TATB 单质性能、配方特性、安定性和材料相容性考核,并对产品和工艺进行认证,最终转化为工业生产。

### 3.4 军用炸药退役转化合成 TATB

应用 VNS 胺化法,LLNL 将待销毁的军用 TNT、D 炸药、苦味酸退役转化为 TATB<sup>[6,14]</sup>。

TNB 是 TNT 转化合成 TATB 的关键中间体,由 TNT 氧化为 TNBA、TNBA 再经热去羧基化制得<sup>[14]</sup>。TNT 转化合成 TATB 的技术关键是开发对环境友好的 TNT 氧化为 TNBA 的新方法。目前 LLNL 正在探索新的试剂和反应条件,以提高 TNT 氧化成 TNBA 的得率,并且尽量达到环境保护方面的要求<sup>[15]</sup>。



## 4 DADNB 和 DATB 胺化合成

Meisenheimer 和 Patzig<sup>[6]</sup>以甲醇为反应溶剂,在强碱条件下将 1,3-二硝基苯(DNB)与羟胺反应生成 1,3-二氨基-2,4-二硝基苯(DADNB),这是 VNS 胺化合成炸药的最早应用之一。以水为溶剂的 VNS 胺化合成 DATB 只有 16% 的得率。然而以甲醇或 DMSO 为溶剂,在甲醇钠存在下可使 DATB 的得率提高到 50% 以上。反应过程加入烷氧基衍生物(CH<sub>3</sub>ONH<sub>2</sub> 或 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>ONH<sub>2</sub>) 可使 DATB 的得率达到 87% ~

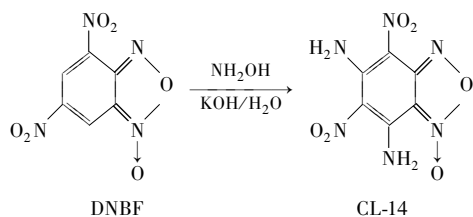
91%<sup>[6]</sup>。

## 5 DATNT 胺化合成

1-甲基-3,5-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATNT)的合成最初由 Iyer 报道<sup>[16]</sup>,之后 Marchand 和 Reddy 也报道了 DATNT 的合成方法<sup>[17]</sup>,但两种方法都包含多个反应步骤,且总得率很低。Pagoria<sup>[1]</sup>等发现采用可商业得到的 TNT,在 NaOMe 存在下与 ATA(在 DMSO 中)反应可获得 65% 得率的 DATNT。DATNT 热稳定性比 TNT 更好,能量也稍高。

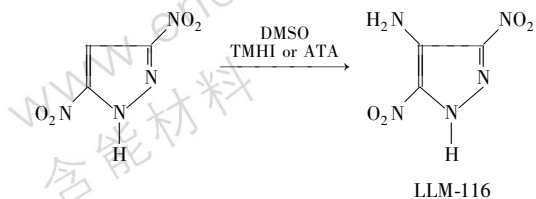
## 6 CL-14 胺化合成<sup>[6]</sup>

1985 年,Norris 和 Chafin 以水为反应溶剂,将羟胺与 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DNBF)反应成功合成出 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(CL-14)。该法突破了以往 VNS 反应只能在无水有机溶剂中进行的限制。水的应用不但可以极大的降低化学反应成本,而且能够开辟对环境更加友好的化学研究领域。CL-14 合成路线如下。



## 7 LLM-116 胺化合成

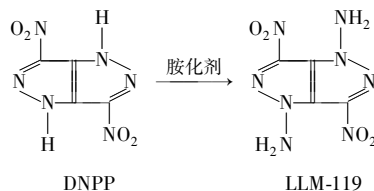
4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)是一种高能炸药,密度  $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,热分解温度  $178 \text{ }^\circ\text{C}$ ,撞击感度  $H_{50} = 165 \text{ cm}^{[18]}$ 。TMHI 和 ATA 均可作为 LLM-116 的 VNS 胺化试剂。以正丁醇钾为催化剂,在 DMSO 中 3,5-二硝基吡唑与 TMHI 反应生成 LLM-116,得率为 70%<sup>[1]</sup>。合成路线如下。



## 8 LLM-119 胺化合成<sup>[1]</sup>

1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑

(LLM-119)是一种高能炸药,X-射线检晶仪测得密度为  $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,DSC 放热峰值为  $253 \text{ }^\circ\text{C}$ ,对摩擦、电火花刺激不敏感。LLM-119 由其前体 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)直接胺化取代氢制得。羟胺基磺酸碱水溶液或均三甲苯磺酰基羟胺(在 THF 中,NaOH 存在下)均可作为胺化剂。合成路线如下所示。



## 9 结束语

VNS 胺化法具有选择性强、工艺简单、成本低、对环境友好等优点,在多硝基多氨基芳香族炸药合成领域应用前景广阔。同时 VNS 胺化也为 D 炸药、苦味酸、TNT 等退役军用炸药转化成高附加值产品提供了一种更经济和对环境友好的方法,符合 21 世纪绿色化学的发展方向。应注重开发和选用价廉、反应活性强、对环境友好的新型原料和 VNS 胺化剂,进一步推进 VNS 胺化法在炸药合成领域的工业应用。

### 参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.
- [2] Katritzky A R, Laurenzo K. Direct amination of nitrobenzenes by vicarious nucleophilic substitution[J]. *J. Org. Chem.*, 1986, 51: 5039.
- [3] Katritzky A R, Laurenzo K S. Alkylaminonitrobenzenes by vicarious nucleophilic amination with 4-(alkylamion)-1,2,4-triazoles[J]. *J. Org. Chem.*, 1988, 53: 3978.
- [4] Makosza M, Bialecki M. Amination of nitroarenes with sulfenamides via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *J. Org. Chem.*, 1992, 57: 4784.
- [5] Makosza M, Winiarski. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *Acc. Chem. Res.*, 1987, 20: 282.
- [6] Mitchell A R, Coburn M D, Schmidt R D, et al. Advances in the chemical conversion of surplus energetic materials to higher value products [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 205 - 217.
- [7] Rice S F, Simpson R L. The unusual stability of TATB: A review of the scientific literature[R]. LLNL, UCRL-LR-103683, 1990.
- [8] Schmidt R D, Mitchell A R, Lee G S, et al. New synthesis of TATB: Scale-up and product characterization[A]. 31st International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 2000.
- [9] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D. 1,1,1-Trimethylhydrazinium iodide(TMHI): A novel, highly reactive reagent for amination via vicarious nucleophilic substitution (VNS) [J]. *J. Org. Chem.*, 1996,

- 61; 2934.
- [10] Mitchell A R, Pagoria P F, Schmidt R D. Vicarious nucleophilic substitution to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [P]. USP 5569783, 1996.
- [11] Mitchell A R, Pagoria P F, Schmidt R D. Vicarious nucleophilic substitution using 4-amino-1,2,4-triazole, hydroxylamine or *o*-alkyldroxyamine to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [P]. USP 5633406, 1997.
- [12] Mitchell A R, Schmidt R D, Robert D S, et al. New synthesis of TATB-process development studies, in energetic materials-production, processing and characterization [A]. 29th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, 1998, 49.1-49.11.
- [13] Schmidt R D, Mitchell A R, Lee G S. Recent progress in the scale-up of TATB by the VNS method [A]. *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium* [C], 2001.
- [14] Kastene M L, Kaplan J F. A staff-industry collaborative report [J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42: 402.
- [15] Hudlicky M. *Oxidations in Organic Chemistry* [M]. Washington DC: American Chemical Society, ACS Monograph No. 186, 1990.
- [16] Iyer S. Explosive desensitization studies *via* chemical group modification II. 3,5-diamino- and 3,5-dichloro-2,4,6-trinitrotoluene [J]. *Energetic Materials*, 1984, (2): 151.
- [17] Marchand A P, Reddy G M. Improved Synthesis of 3,5-Diamino-2,4,6-trinitrotoluene [M]. Stuttgart, 1992. 261-262.
- [18] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. The synthesis of amino- and nitro-substituted heterocycles as insensitive energetic materials [R]. UCRL-JC-142918. 2001.

## Progress in Explosives Synthesis by VNS Amination

LI Hai-bo, LI Bo-tao, YU Wei-fei, ZENG Gui-yu

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The basic principle of VNS (Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen) is introduced. Progress in synthesis of TATB, DADNB, DATB, DATNT, CL-14, LLM-116, LLM-119 by VNS amination are reviewed. The prospect of VNS amination in synthesizing explosives is discussed. A number of VNS amination routes for preparing TATB are discussed, analyzed and compared in detail. Conversion of picramide to TATB using hydroxylamine as the VNS aminating reagent is probably the cheapest way. LLNL has achieved an excellent results with high yield, high purity, higher reactant concentrations, better product appearance without halide contamination in TATB using ATA as the VNS aminating reagent.

**Key words:** organic chemistry; vicarious nucleophilic substitution of hydrogen (VNS); explosive synthesis; amination; TATB

※※※※※※※※※※  
※ 读者·作者·编者 ※  
※※※※※※※※※※

### 关于 2005 年《纳米含能材料专辑》征稿启事

纳米科学与纳米技术被认为是 21 世纪最热门的三大科技之一。随着纳米科学与技术的发展, 纳米材料在火、炸药及推进剂领域的应用已开始引起含能材料工作者的广泛关注。为使有关研究成果得到更好的交流, 促进纳米科技在该领域的发展, 本刊拟于 2005 年 10 月组织出版《纳米含能材料研究论文专辑》。专辑内容主要是: 纳米材料的性能、制备方法及相关技术、在含能材料中的应用、今后的发展方向。

请各位作者积极撰稿, 来稿请注明"纳米含能材料专辑"。