

文章编号: 1006-9941(2011)02-0142-05

## VNS 法合成 TATB

王友兵, 王伯周, 叶志虎, 尚雁, 卿辉, 李亚南

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以乙醇为溶剂, 苦基氯与氨水反应得到了 2,4,6-三硝基苯胺(TNA), 再与 4-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA) 经氢的亲核取代(VNS)反应生成了 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB), 总收率大于 95.7%。采用红外光谱、核磁、质谱以及元素分析等表征了 TNA 和 TATB。研究了甲醇钠、ATA、反应时间对 TATB 收率的影响, 优化了 VNS 反应条件, 其最佳工艺条件为:  $m_{\text{TNA}} : m_{\text{ATA}} : m_{\text{NaOCH}_3} = 1 : 6 : 14$ , 反应温度 70 °C, 反应时间 2 h。采用无机酸溶液猝灭反应过程的方法直接合成了超细 TATB, 平均粒径  $D_{50}$  为 0.151  $\mu\text{m}$ , 并对其粒径分布和晶体进行了分析。

**关键词:** 有机化学; 2,4,6-三硝基苯胺; 氢的亲核取代; 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯; 合成

**中图分类号:** TJ55; O625.63<sup>+</sup>7

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.005

## 1 引言

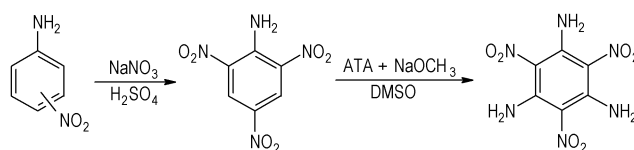
TATB(1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯)具有很好的热和撞击稳定性, 是美国能源部批准的唯一单质钝感炸药, 广泛用于核弹、液晶及电磁材料, 目前主要采用 1,3,5-三氯苯(TCB)为原料, 经硝硫混酸硝化、氨化而成, 但其硝化温度较高、对环境危害大、后处理困难, 尤其是产物中的含氯副产物, 对药柱成型、药柱强度、金属弹体等有不良作用<sup>[1]</sup>, 并且对产品的品质有较大影响, 因此开展低氯或无氯 TATB 的研究对提高 TATB 质量具有重要意义。

在各种方法中 VNS 法以其合成成本低、收率高、反应条件温和、工艺简单、对环境友好等优点成为研究重点。Schmidt R D<sup>[2]</sup>、Mitchell A R<sup>[3,4]</sup> 以 TMHI(1,1,1-三甲基胍碘盐)和羟基胺为氨化剂, 对 2,4,6-三硝基苯胺(TNA)进行氨化得到无氯 TATB, 但产物颜色较差, 且 TMHI 价格高, 反应生成挥发性高毒物质三甲胺, 反应中使用大量的碱致使搅拌困难, 难以放大。Mitchell A R<sup>[5-7]</sup> 采用硝基苯胺、过期 D 炸药和苦味酸制取 TNA, 经 4-氨基-1,2,4-三氮唑(ATA)氨化得到无氯 TATB, 总收率 70%~88%, 其中 TNA 的收率为 80%~90%。

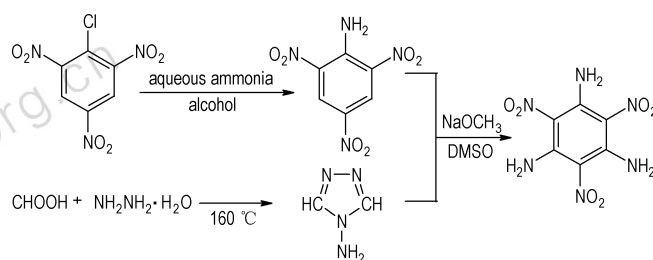
收稿日期: 2010-07-07; 修回日期: 2010-09-17

作者简介: 王友兵(1976-), 男, 工程师, 主要从事含能材料合成及工艺研究。e-mail: wangyoubing\_wang@163.com

本实验参照文献[6](Scheme 1)方法, 设计了新的 TATB 合成路线(Scheme 2), 提高了总收率, 反应条件温和, 所用溶剂蒸馏后可循环使用, 满足绿色生产和对环境友好的要求。



Scheme 1



Scheme 2

## 2 实验部分

## 2.1 试剂与仪器

乙醇、水合肼(80%)、甲酸、异丙醇、氯仿、氨水(25%)为分析纯; 苦基氯、甲醇钠、二甲基亚砜(DMSO)为工业级。

AVANCE Av500 核磁仪(德国 Bruker 公司); DSC-2910 型 DSC 分析仪; V arian5000 型高压液相

色谱仪(美国 Varian 公司);美国尼高力 NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪;elementar Vario EL III 元素分析仪;HP5989B 型质谱仪(美国惠普公司)。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 实验原理

文献[6]采用邻或对硝基苯胺为起始物,经硝酸钠和浓硫酸硝化得到 TNA,其收率为 85%,且废酸处理困难,合成 TATB 的总收率为 77%。本实验采用三硝基氯苯为起始物,利用硝基的吸电子作用所导致氯离去能力增加,在乙醇中与氨反应得到 TNA,其废溶剂经蒸馏后可直接用于反应,然后与 ATA 在 DMSO 中反应得到 TATB,总收率 95.7%,其中 TNA 收率为 97%。

### 2.2.2 TNA 的制备

向装有搅拌、温度计和回流设备的 250 mL 三口瓶中加入苦基氯 29.7 g(0.12 mol)和乙醇 100 mL,升温至 35~40 °C,保持 10 min,滴加氨水 10 mL,控制体系温度低于 40 °C,保温反应 1 h。然后降温过滤、洗涤、干燥后得黄色颗粒状产物 26.5 g,收率 97%,纯度 $\geq$ 98%。

m. p.: 187~190 °C;  $^1\text{H NMR}$ (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 9.233(s, 2H, CH), 4.224(s, 2H, NH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 144.00(2-C), 134.69(4-C), 133.08(1-C), 128.48(3-C); IR(KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3437, 3324, 1275( $\nu_{\text{NH}_2}$ ); 3083, 1593, 1526, 1454, 899( $\nu_{\text{ring}}$ ); 1526, 1351( $\nu_{\text{NO}_2}$ ); MS  $m/z$ (%): 228( $M^+$ , 100), 198(35), 90(59), 78(19), 63(35), 52(22), 44(30), 30(29); Anal. calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C 31.62, H 1.771, N 24.05; Found: C 31.59, H 1.77, N 24.59。

### 2.2.3 ATA 的制备<sup>[8]</sup>

向装有搅拌、温度计和回流设备的 250 mL 三口瓶中加入甲酸 92 g(2 mol),冰盐冷却下缓慢滴加 80%的水合肼 125 g(2 mol),控制体系温度在 10 °C 以下,滴加完成后保温 0.5 h,升温至沸腾,继续缓慢加热,保持体系沸腾,当体系温度达到 160 °C 时,保温 1 h,然后接通真空,2 h 后不再有水蒸出,降温至 70 °C,向体系加入异丙醇 100 mL,强烈搅拌下降温至室温,过滤得目标产物即 4-氨基-1,2,4-三氮唑 71.1 g,收率 84.6%。

m. p.: 86~88 °C;  $^1\text{H NMR}$ (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 8.311(s, 2H, CH), 6.211(s, 1H, NH), 3.357(s, 2H, NH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- $d_6$ /TMS,  $\delta$ ): 144.273

(3-C); IR(KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3237, 3119( $\nu_{\text{N-H}}$ ); 1642( $\nu_{\text{NH}_2}$ ); 1627, 1531, 1455, 1382( $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{N-H}}$ ,  $\nu_{\text{ring}}$ ); MS  $m/z$ (%): 84( $M^+$ , 100), 57(10), 30(28); Anal. calcd for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: C 28.71, H 4.725, N 66.62; Found: C 28.57, H 4.80, N 66.64。

### 2.2.4 TATB 的合成

向装有搅拌、温度计和回流设备的 250 mL 三口瓶中依次加入 TNA 20 g(0.09 mol)、ATA 44.2 g(0.53 mol)、DMSO 220 mL,搅拌下分批次缓慢加入甲醇钠 66.3 g(1.23 mol),加完后升温至 70 °C,保温 2 h,降至室温,滴加猝灭剂得到黄色颗粒状固体产物 TATB 22.3 g,收率 98.7%。

$^1\text{H NMR}$ (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 4.05(s, 2H, NH<sub>2</sub>);  $^{13}\text{C NMR}$ (D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 154.43, 151.31, 150.31; IR(KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu$ : 3322, 3223, 1223, 699( $\nu_{\text{NH}_2}$ ); 1608, 1568, 1447( $\nu_{\text{ring}}$ ); 1568, 1320( $\nu_{\text{NO}_2}$ ); MS  $m/z$ (%): 258( $M^+$ , 100), 119(20), 91(21), 79(10), 67(24), 44(21), 28(33)。

### 2.2.5 超细 TATB 制备

合成工艺同上,在产物析出阶段采用无机酸为猝灭剂,于冰盐浴条件下,将 TATB 溶液倒入漏斗中,控制加入速度使其呈细流状加入到 70% 的稀硝酸中,控制体系 pH 值为 3~4,将所得溶液陈放 2 h 后膜过滤,洗涤,于 70 °C 干燥 5 h 后得产品 21 g,收率 93%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TNA 合成条件探讨

目前国内外报道的工艺为以对(或邻)硝基苯胺为原料,通过浓硫酸和硝酸盐硝化而成,反应需要在低温进行,且反应废酸难以处理。本研究采用苦基氯氨化的工艺路线,得到黄色颗粒状产物,收率 97%,溶剂乙醇经蒸馏后可直接使用。但是在使用丙酮作为溶剂时,即使用 5 倍的水沉淀也不能得到固体产物。

#### 3.1.1 反应温度

较高的反应温度导致氨气释放剧烈,难以保证反应的完全性,并造成系统压力增加,所以在本研究中仅考察了低于 50 °C 时对收率的影响,结果见图 1。从图 1 中可看出,反应收率随着反应温度增加而提高,但是当反应温度大于 40 °C 时,由于氨气释放加快,氨气利用率降低,造成收率下降。

#### 3.1.2 反应时间

在反应温度 40 °C,研究了反应时间对收率的影

响,结果见图2。从图2中可看出,增加反应时间有利于TNA的生成,当反应时间达到1h时,产物收率为97%;延长反应时间,收率基本不变化。所以反应时间选择为1h。

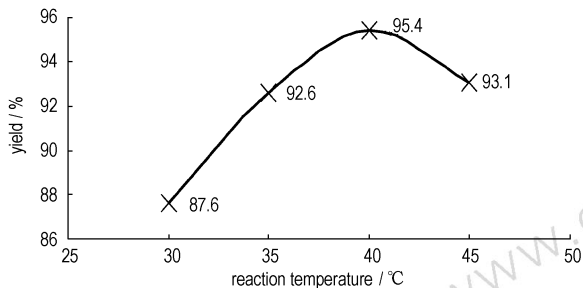


图1 反应温度对TNA收率的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on yield of TNA

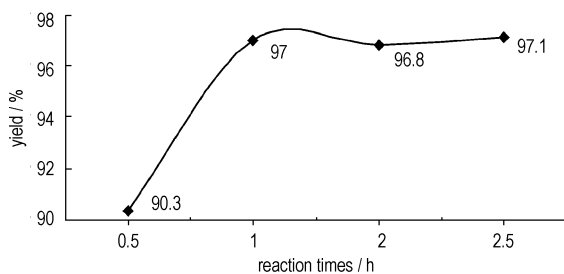


图2 反应时间对TNA收率的影响

Fig.2 Effect of reaction time on yield of TNA

## 3.2 TATB合成条件探讨

### 3.2.1 甲醇钠用量

2,4,6-三硝基苯胺的氨基推电子效应,使得其间位形成C<sup>+</sup>离子的能力减弱,即苯环上H被取代的可能性降低,而引入的氨基又会增大这种电子效应,使反应进行困难,所以必须添加某种试剂以使苯环活化。文献<sup>[9]</sup>认为不加入甲醇钠或其他强碱作为活化剂,该反应根本不会发生。然而由于甲醇钠极易吸收空气中的二氧化碳生成对VNS反应钝感的碳酸钠,所以使用时需要新制<sup>[9-10]</sup>。本实验采用存放一年的工业甲醇钠,研究了甲醇钠添加量对最终产物收率的影响(图3)。

从图3可看出,随着甲醇钠加入量的增加,产物收率也随之增加,但当TNA/甲醇钠 $\geq 1/14$ (摩尔比)时,产物收率基本不再变化,TNA/甲醇钠 $\geq 1/20$ (摩尔比)时,大量的甲醇钠致使反应体系黏度增大,难以搅拌。所以,该反应中所用甲醇钠无需新制即可达到文献报道收率<sup>[5]</sup>,从实验结果来看,碳酸钠只是对反应钝感并非抑制,少量的碳酸钠对实验结果影响不大,故本实验采用存放一年的甲醇钠对结果几乎没有影响。

合适的甲醇钠用量为TNA/甲醇钠=1/14。

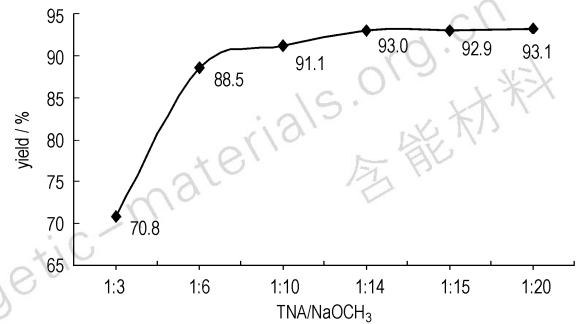


图3 甲醇钠用量对TATB收率的影响

Fig.3 Effect of different MeONa content on yield of TATB

### 3.2.2 料比

在该反应中,由于氨基的引入进一步降低了苯环的活性,致使第二、三个氨基取代困难,所以反应需要加入过量的ATA,使反应正向进行。因此,给定TNA/甲醇钠=1/14,研究TNA和ATA的料比对产物收率影响,其结果见图4。从图4可看出,TNA/ATA=1/6(摩尔比)时得到92.9%的收率,与文献<sup>[5]</sup>报道相当(文献值为 $\geq 92\%$ )。然而在使用新制的ATA时,我们发现产物收率有较大的提高,达到了96.3%。究其原因,一是ATA极易吸潮,不仅降低了其真实添加量,而且水本身就是该反应的钝化剂;二是ATA与空气中的二氧化碳反应生成碳酸铵而失去氨基能力。

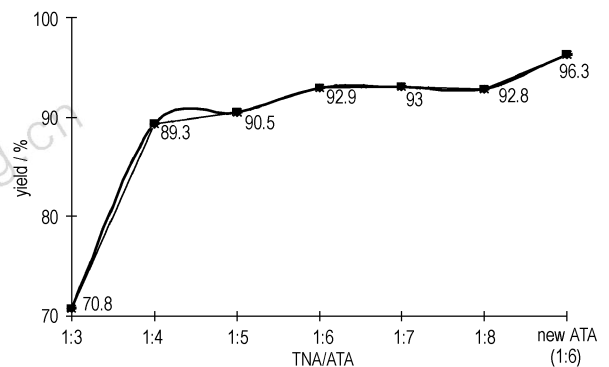


图4 TNA和ATA比率对TATB收率的影响

Fig.4 Effect of ratios of TNA and ATA on yield of TATB

### 3.2.3 反应时间

反应时间对产物的收率有直接影响。本实验在TNA/ATA/甲醇钠=1/6/14条件下,考察了反应时间对TATB收率及性能的影响,结果见表1。从表1中可看出,反应2h后,收率达到最大值98.7%,随着反应时间的延长,收率反而下降,其DSC分解温度和分

子量基本没有变化,且 FTIR 图谱(如图 5 所示)具有很好的一致性,没有出现  $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$  (含—NO 的 N—H)及 DATB ( $3360, 3390$  及  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) 和三唑基团特征峰,与标准 TATB 的 IR 图谱完全一致,说明硝基并没有被还原为亚硝基,三唑基团也脱离完全。造成这种现象的具体原因有待进一步研究。

表 1 反应时间对 TATB 的影响

Table 1 Effect of reaction time on TATB

reaction time/h	yield / %	$T_{\text{dec.}}$ (DSC) / °C	MS(M <sup>+</sup> )
1	94.2	371	258
2	98.7	371.3	258
3	96.5	371.5	258
4	95.1	371.2	258

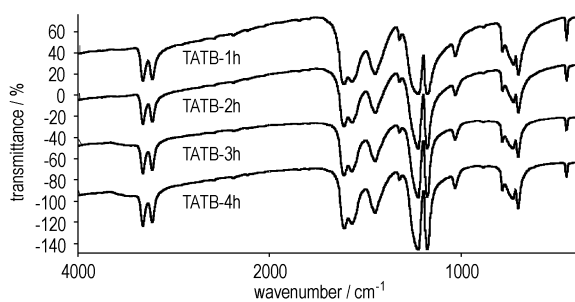


图 5 不同反应时间 TATB 的红外图谱

Fig. 5 FTIR spectra of TATB at different reacting time

### 3.3 TATB 结果分析

#### 3.3.1 FTIR 图谱分析

在 TNA 红外图谱中表现出氯峰 ( $\nu_{\text{Cl}} = 828 \text{ cm}^{-1}$ ), 说明产物中含有氯化物,系残留于 TNA 晶体内部的氯化铵或苦基氯。但在 TATB 红外图谱中  $825 \text{ cm}^{-1}$  (氯的计算峰值)附近没有峰出现,表明产物中不含有氯,其原因是该反应为均相反应,副产物氯化钠是以溶液存在,避免了氯化物包入 TATB 晶体的可能,可被洗涤去除;残留的苦基氯也与 ATA 反应而被去除<sup>[11]</sup>。

#### 3.3.2 粒度分析

采用蒸馏水为分散介质,对所制样品进行粒度分析,其分布图如图 6 所示。所制备的超细 TATB 平均粒径  $D_{50}$  为  $0.151 \mu\text{m}$ ,比表面积为  $45.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,低于国外用同种方法制得的粒度<sup>[12]</sup>。在其粒度分布图中出现了 2 个峰,很明显后面的峰为二次粒子(团聚),主要是长时间高温 ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 5 h) 加剧 TATB 粒子的布朗运动,粒子间相互碰撞机会增加;残液蒸发后在粒子间形成高真空,迫使粒子相向移动,减小了粒子间空

隙,在表面能及范德华力的作用下产生团聚。

#### 3.3.3 晶形晶貌

利用扫描电镜对超细 TATB 进行了晶体形貌观察,结果见图 7。从图 7 中可看出,产品的晶形呈不规则的长薄片状,棱角明显,部分颗粒紧密地粘在一起,这与粒度分析结果一致。当反应液滴入到猝灭液中时,由于表面张力以及在猝灭剂和空气的双向猝灭作用下,晶体瞬间析出,在猝灭液表面形成凝聚相膜,从而阻碍了晶体的纵向生长。加之搅拌对该凝聚相膜的破碎作用,形成不规则的长薄片状。但这种晶形不利于装药密度的增加。

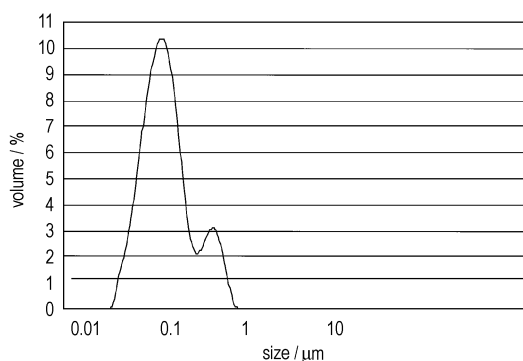


图 6 TATB 粒度分布

Fig. 6 Size distribution of TATB

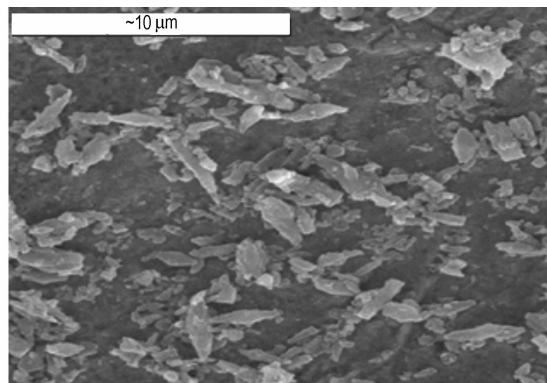


图 7 TATB 扫描电镜图(4000X)

Fig. 7 SEM photo of TATB(4000X)

## 4 结 论

- (1) 采用一种新工艺,以苦基氯为起始物合成出了高品质的 TNA;
- (2) 采用 VNS 法合成了 TATB,收率大于 95.7%,通过红外、核磁及质谱对其结构进行了鉴定;
- (3) 对合成 TATB 的影响因素进行了研究和讨论,最佳工艺条件为  $m_{\text{TNA}}/m_{\text{ATA}}/m_{\text{NaOCH}_3} = 1/6/14$ ,反应温

度 70 °C, 反应时间 2 h;

(4) 设计了一种新的直接合成超细 TATB 的方法, 制备的 TATB 平均粒径  $D_{50} = 0.151 \mu\text{m}$ , 但晶形较差, 需要进一步优化工艺参数, 以制备球型或立方体晶形。

#### 参考文献:

- [1] 陆增, 易景缀, 邱甬生. 降低 TATB 含氯量的研究[J]. 火炸药学报, 1996, 19(4): 9-11.  
LU Zeng, YI Jin-duan, QIU Yong-sheng. Study of TATB on reducing chlorine content. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1996, 19(4): 9-11.
- [2] Schmidt R D, Mitchell A R, Pagoria P F, et al. Process development studies of a new production method for TATB [C] // Proceedings of Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, CA, 1998: 82-90.
- [3] Mitchell A R. Vicarious nucleophilic substitution to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene: US 5569783 [P], 1996.
- [4] Mitchell A R, et al. Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution; US 6069277 [P], May 30, 2000.
- [5] 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: 23-28.
- [6] Mitchell A R. 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: US 5633406 [P], May 27, 1997.
- [7] Mitchell, Alexander R, Michael D, et al. Synthesis and purification of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB): US 7057072 [P], June 6, 2006.
- [8] 王友兵, 叶志虎, 周杰文. 4-氨基-1,2,4-三氮唑的合成研究[J]. 应用化工, 2009, 38(12): 1788-1790.  
WANG You-bing, YE Zhi-hu, ZHOU Jie-wen. Studies on synthesis of 4-amino-1,2,4-triazole [J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(12): 1788-1790.
- [9] Schmidt R D, Mitchell A R, Pagoria P F, et al. New synthesis of TATB. Process development studies [C] // 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1998: 49.1-49.11.
- [10] Schmidt Robert D, Mitchell Alexander R. New synthesis of TATB. Scale up and product characterization [C] // 31th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000: 37.1-37.10.
- [11] Veselova E V, Zbarsky V L. On the reaction of trinitroaromatic compounds with 4-amino-1,2,4-triazole [C] // New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2008: 409-414.
- [12] 王振宇, 郭惠丽. 美国有关 TATB 合成的新方法[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 68-70.  
WANG Zhen-yu, GUO hui-li. New Synthesis of TATB in USA [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001, 24(4): 68-70.

## Synthesis of TATB by VNS Method

WANG You-bing, WANG Bo-zhou, YE Zhi-hu, SHANG Yan, QIN Hui, LI Ya-nan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** 2,4,6-trinitroaniline (TNA) was synthesized by trinitro-chlorobenzene and aqueous ammonia in alcohol, and then reacted with 4-amino-1,2,4-triazole (ATA) to generate 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) by VNS (Vicarious nucleophilic substitution) reaction with total yield of 95.7%. The structures of TNA and TATB were characterized by FTIR, NMR, MS and elementary analysis. Effects of  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , ATA and the reaction time were investigated on the overall yield of TATB. The optimized conditions of VNS reaction were: the mass ratio of TNA, ATA and  $\text{NaOCH}_3$  is 1 : 6 : 14, reaction temperature is 70 °C, and time is 2 hours. The ultra fine TATB with average particle diameter  $D_{50}$  of 0.151  $\mu\text{m}$  was obtained using aqueous mineral acid solutions to quench the reaction. The particle-size and crystal were analyzed.

**Key words:** organic chemistry; 2,4,6-trinitroaniline; vicarious nucleophilic substitution; TATB; synthesis

**CLC number:** TJ55; O625.63<sup>†</sup>7

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.005