

文章编号:1006-9941(2022)10-1030-17

废旧 TNT 资源化再利用研究进展

张杰,康超,龚建良,郭旺军,伍致生,王户生

(西安近代化学研究所,陕西西安 710065)

摘要: 从化学转化及微生物降解 2 个方面综述了 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)资源化再利用的研究进展及应用。化学转化途径以 TNT 甲基氧化、硝基还原、取代反应等进行分类,系统地梳理了多样性的化学转化途径,结合资源化再利用从绿色环保、反应机理、反应效率、产物特性等多个维度进行了评价;微生物转化途径以需氧细菌、厌氧细菌和真菌代谢进行分类,较为全面的梳理了 TNT 微生物需氧代谢和厌氧代谢途径,汇总了相关微生物及代谢过程。最后对基于化学转化和生物转化的废旧 TNT 资源化再利用发展方向进行了展望:TNT 化学转化将超越实验室研究阶段,绿色工艺研究及安全性将是本阶段研究的重点;TNT 微生物转化依旧是研究重点,结合基因工程及现代分子生物学技术,有望为废旧 TNT 深度再利用提供新的解决方案。

关键词: 废旧 TNT;再利用;化学转化;生物转化;研究进展

中图分类号: TJ55; X78

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022195

0 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)是二战以来使用最为广泛的含能材料,也是全球各军事强国大规模生产和装备的含能材料。一方面,即使在新一代含能材料如奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)广泛使用的今天,各国仍然保持着相当规模的 TNT 生产。另一方面,随着武器装备的升级换代,退役装备中也会产生大量废旧 TNT。这些大量生产或退役的 TNT 如果不进行妥善处置,将对自然环境和公共安全造成严重影响^[1]。研究表明 TNT 对人和动物都有致命或者不利影响,会造成脾脏和肝脏严重且不可逆损伤^[2],被美国环境局(US EPA)列为人类致癌物^[3]。环境方面,TNT 及其降解产物(如苯胺、硝基苯)与土壤中的颗粒有机物(POM)、可溶性有机物(DOM)及自由组分有着特定的相互作用^[4],可通过与上述土壤组分共迁移而进一步污染地下水或者新的土壤^[5]。

目前废旧 TNT 固体及含 TNT 装药的药柱等销毁主要依靠焚烧,该方法在消耗电能的同时会产生大量有毒有害气体(如一氧化碳、二氧化氮、二噁英等)及温室气体。TNT 资源化再利用是通过化学或生物转化将 TNT 转化为化工中间体或生物质,将组成 TNT 的原子最大限度地保留到最终产物中,实现废旧 TNT 原子经济性的再利用^[6-8]。TNT 通过化学转化得到的多数化合物是目前医药、染料、高分子领域所需的关键新材料,而且很难通过其他技术路线得到;通过生物转化可将 TNT 作为新的碳源/氮源为微生物的培养提供营养,从而衍生出一系列新的生物质或代谢产物^[9]。为此,按照化学转化、微生物降解 2 类废旧 TNT 转化方式,综述了 TNT 甲基氧化、硝基还原、S_E1 芳基取代、需氧及厌氧微生物降解等不同类型的转化降解实例,为全面了解 TNT 资源化再利用及升级退役 TNT 处理方式奠定基础。

1 TNT 化学转化途径及再利用研究

1.1 基于甲基氧化的转化途径

1.1.1 将 TNT 氧化为 2,4,6-三硝基苯甲酸

TNT 的甲基氧化为羧基在其化学转化中占有至关重要的位置,氧化为 2,4,6-三硝基苯甲酸(TNBA)

收稿日期:2022-07-21;修回日期:2022-08-21

网络出版日期:2022-08-31

作者简介:张杰(1987-),男,博士,副研究员,主要从事废旧含能材料回收再利用及微生物转化研究。e-mail:zjawfy@126.com

通信联系人:张杰(1987-),男,博士,副研究员,主要从事废旧含能材料回收再利用及微生物转化研究。e-mail:zjawfy@126.com

引用本文:张杰,康超,龚建良,等.废旧 TNT 资源化再利用研究进展[J].含能材料,2022,30(10):1030-1046.

ZHANG Jie, KANG Chao, GONG Jian-liang, et al. Research Progress of Disused TNT Multifarious Reutilization[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(10):1030-1046.

后可以通过酰胺化、酰氯化、酯化及脱羧等化学转化得到一系列结构多样的化工中间体。

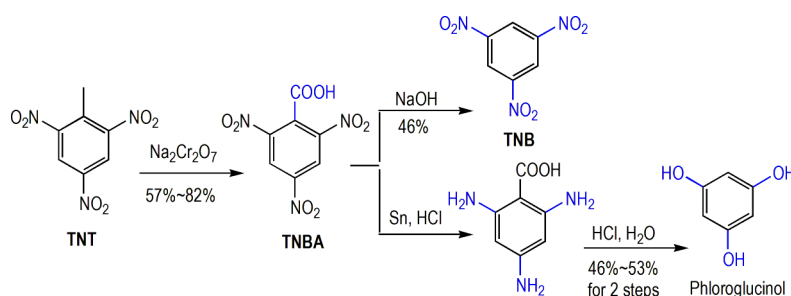
使用重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 将 TNT 以中等收率 (57%~82%) 氧化为 TNBA 曾是废旧 TNT 向化工中间体转化的关键工艺^[10], TNBA 可在 NaOH 的碱液中脱羧得到 1,3,5-三硝基苯 (TNB)^[11]。TNB 除本身是与 TNT 相当的含能材料外,也是安全炸药 TATB 的关键原材料。TNBA 也可通过锡粉/盐酸还原,并在碱性条件下脱羧、水解,实现 TNBA 向间苯三酚 (Phloroglucinol) 的转化^[12] (Scheme 1)。间苯三酚作为重要的非阿托品类解痉挛药物,在临床广泛应用^[13]。S. C. Kim 等^[14]改进了间苯三酚合成反应,并指出使用的重铬酸钠会造成严重的环境问题,通过微波辅助水解,可大幅降低水解步骤酸的使用量并缩短了反应时间。近年来由于重铬酸钠工艺带来的重金属及废酸污染,该氧化工艺已完全被淘汰;均苯三酚制备工艺也升级为间三氯苯水解。

周智明小组^[15]研究了基于有机小分子 (THICA) 催化、 O_2 为氧化剂的新型环保策略,成功将 TNT 绿色高效地 (产率 78%~82%) 转化为 TNBA。该方法使用 10% mol 的 THICA 作为催化剂,使用环保氧化剂为该反应提供了一个环保的氧化途径 (Scheme 2)。该方法与重铬酸钠氧化相比,具有反应体系无重金属、使

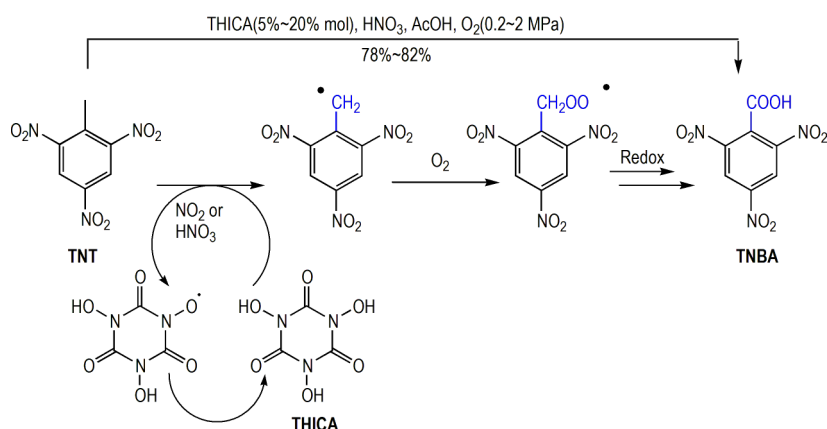
用氧气为氧化剂、乙酸作为溶剂可循环使用等优势。小分子催化剂 THICA 用量较高且难以循环利用,是限制该工艺推广的主要因素,该工艺未来发展方向主要有 2 个,一方面是降低催化剂的成本及使用量,另一方面是使用压缩空气替代氧气。

使用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系, Co^{2+} 为催化剂甲酸为溶剂的氧化策略^[16], 可以将 TNT 氧化为 TNBA 后进一步脱羧得到 1,3,5-三硝基苯 (TNB)。 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化虽使用催化量的乙酸钴,但氧化剂采用臭氧和双氧水,整体工艺过程环保性明显优于重铬酸钠工艺。与氧气/THICA 体系相比,环保性及对反应进程的控制较差。此外臭氧及双氧水制备、使用及运输均比氧气复杂。TNB 可进一步在碳粉、三氯化铁和水合肼的体系中完全还原,在盐酸体系中后处理得到均苯三胺三盐酸盐 (Scheme 3)。均苯三胺盐酸盐在超支化材料、金属有机框架化合物 (MOF)、聚氨酯等新材料领域具有潜在应用。

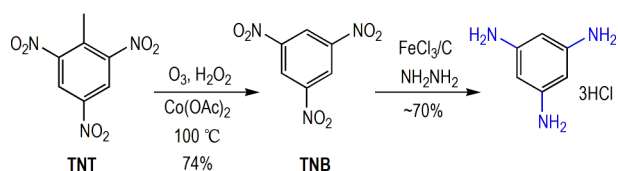
2,4,6-三硝基苯甲酸可选择性地还原硝基得到相应的单还原产物。 FeCl_3 催化, NH_2NH_2 为还原剂以中等收率 (52%~63%) 选择性还原单个邻位硝基,在乙酸酐中回流以 81% 收率环化得到苯并六元内酯化合物,进一步在液氨中回流以 90% 收率得到苯并六元内酰胺化合物^[17] (Scheme 4),该苯并六元内酰胺是多种



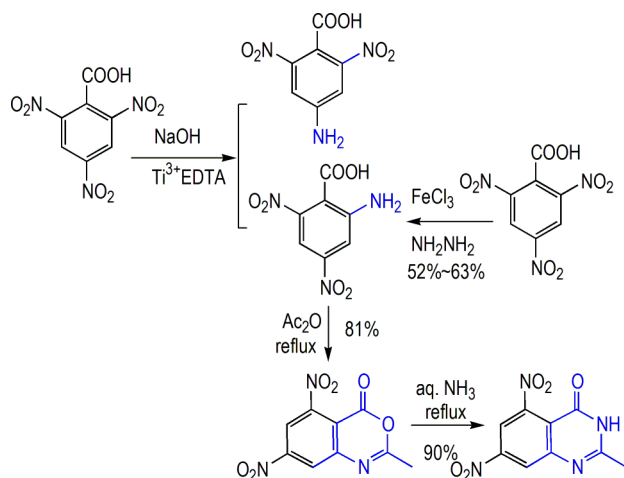
Scheme 1 Transformation based on TNT oxidation^[10-12]



Scheme 2 Metal free oxidation of TNT via O_2/THICA conditions^[15]



Scheme 3 Oxidation of TNT via O_3/H_2O_2 conditions^[16]



Scheme 4 Selective reduction of TNBA^[17-18]

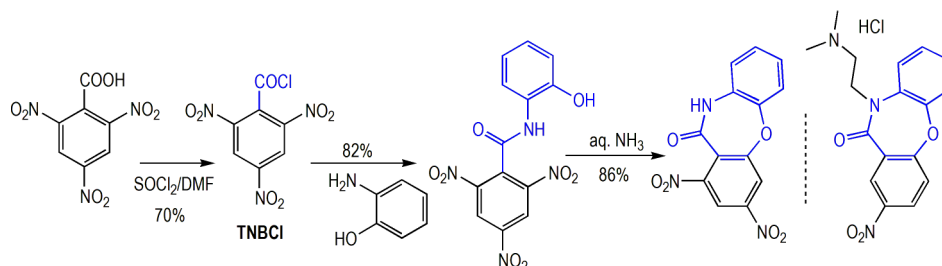
活性天然产物的关键骨架。碱性条件下 Ti^{3+} 也可还原 TNBA 得到邻位硝基和对位硝基分别被还原的产

物^[18], 但该方法在邻对位选择性方面存在不足。

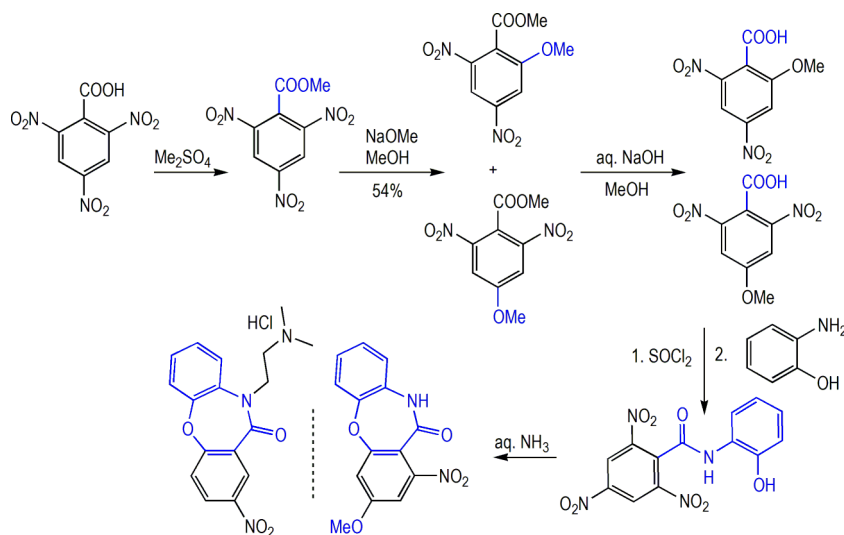
TNBA 在氯化亚砷/DMF 条件下以 70% 的收率得到 2,4,6-三硝基苯甲酰氯(TNBCl), 由于 3 个硝基的强拉电子效应使得该酰氯非常稳定, 多次应用在复杂天然产物全合成中。TNBCl 可进一步与邻氨基苯酚以较高收率(82%)得到酰胺化合物, 此处酰胺化与酯化反应的竞争由于 TNBCl 独特的缺电特性而优先发生酰胺化; 进一步, 在氨水的作用下发生分子内的 S_N1 取代以 86% 的收率得到七元内酰胺醚类化合物, 而该骨架正是活性天然产物 Sintamil 的核心骨架^[19] (Scheme 5)。

在硫酸二甲酯的作用下可将 TNBA 转化为 2,4,6-三硝基苯甲酸甲酯, 与其他多硝基化合物类似, 该化合物具有 S_N1 取代反应的活性位点。在甲醇钠/甲醇体系中, 甲氧基负离子进攻硝基发生取代反应以 54% 的产率得到邻位和对位单取代两个产物。进一步在碱性条件下水解制备成酸后可制备具有甲氧基/硝基取代的天然产物 Sintamil 类似物^[19] (Scheme 6)。

TNBCl 与不同官能团的一级胺和二级胺缩合以中等偏上的收率得到相应的酰胺化合物。酰胺的位阻较大时, 甲氧基(83%)、苯氧基(94%)、叠氮负离子



Scheme 5 Research on 2,4,6-trinitrobenzoyl chloride^[19]



Scheme 6 Research on methyl 2,4,6-trinitrobenzoate^[19]

(48%) S_E1 取代反应得到对位取代产物,此时位阻效应占主导;若使用氢键给体类试剂,如甲胺发生 S_E1 取代反应,则以52%的收率得到邻位甲胺基取代的产物,此时氢键诱导效应占主导;当换为位阻较小的苯基酰胺,使用氢键给体类试剂甲醇(83%)、苯酚(70%)邻位诱导效应更为显著。第二次 S_E1 取代反应,使用亲核能力更强的 BnS^- 离子进攻,则以75%收率得到邻、对位取代的衍生物^[20](Scheme 7)。

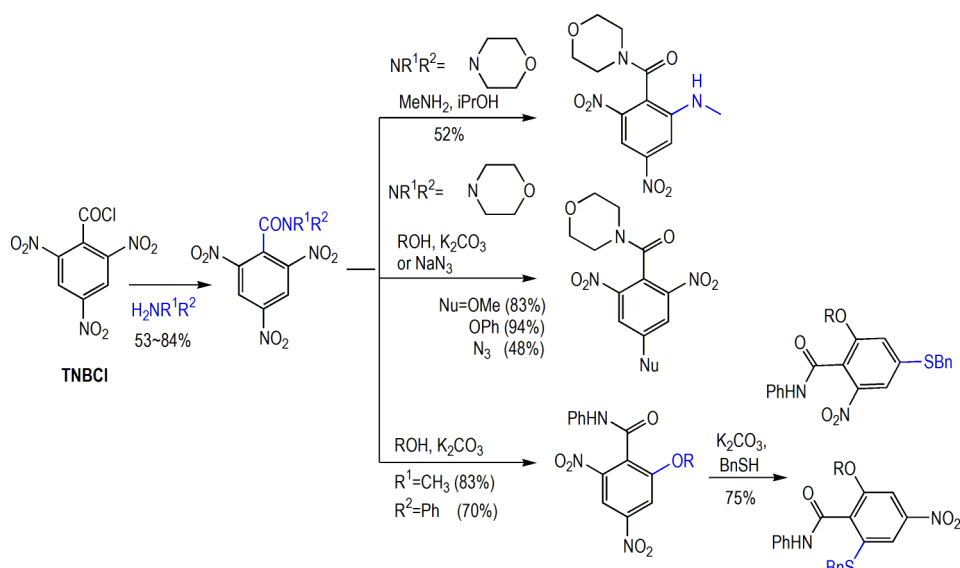
1.1.2 将 TNT 氧化为 2,4,6-三硝基苯甲醛

在 O_3/H_2O_2 体系中, Co^{2+} 为催化剂,乙酸为溶剂,可实现 TNT 向 2,4,6-三硝基苯甲醛(TNBAI)的一步转化(产率68%)^[16]。该方法优于 I_2 催化下缩合形成亚胺再酸性条件下水解制备 TNBAI 的策略^[21]。在得

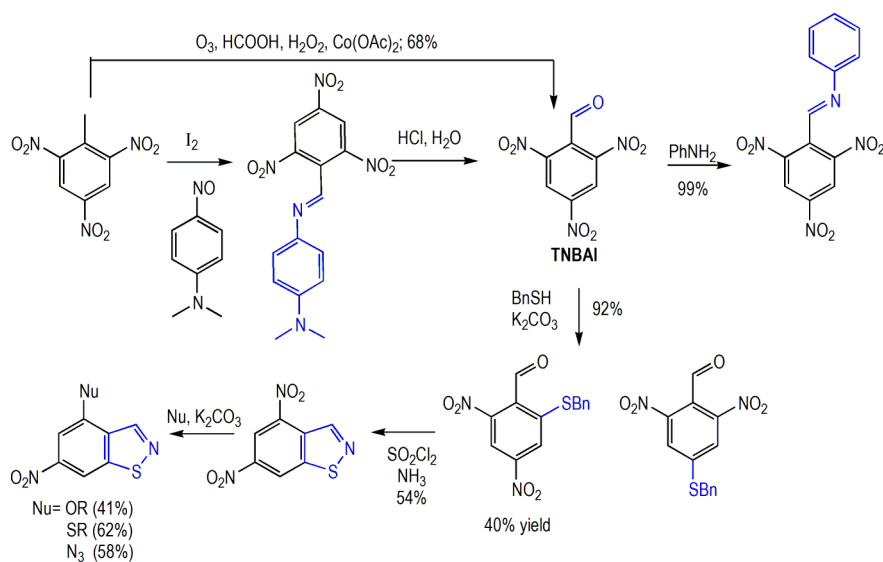
到 TNBAI 之后,可与苯胺及其衍生物反应以较高收率制备一系列亚胺^[22]。TNBAI 发生 S_E1 取代可以92%的产率制备邻对位单 BnS 取代产物,其中邻位取代产物(产率40%)可进一步在磺酰氯的作用下以54%的产率成环得到结构新颖的五元芳香杂环,该杂芳环的硝基还可以进一步发生 S_E1 取代反应得到一系列活性天然产物的核心骨架^[23](Scheme 8)。

1.1.3 将 TNT 氧化为 2,4,6-三硝基苯甲醇

使用 Br_2 和 $NaHCO_3$ 原位制备的 $NaBrO$,可氧化 TNT 得到 2,4,6-三硝基苯甲醇,并在 Ti^{3+} 催化下以60%的产率选择性还原对位硝基得到4-氨基-2,6-二硝基苯甲醇^[18]。2,4,6-三硝基苯甲醇可在硝酸体系中以62%的产率得到硝酸酯产物^[24](Scheme 9)。



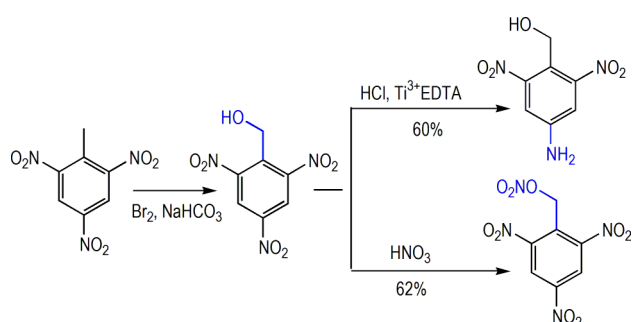
Scheme 7 Research on 2,4,6-trinitrobenzamide derivatives^[20]



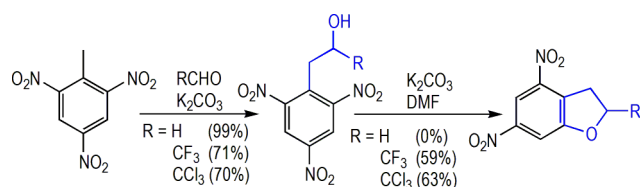
Scheme 8 Research on 2,4,6-trinitrobenzaldehyde^[16, 21-23]

TNT 在碱性条件下与甲醛(99%)、三氟乙醛(71%)、三氯乙醛(70%)发生 Aldole 反应可得到的高苄位醇^[25],在碱性 DMF 体系中发生分子内的取代反应得到苯并二氢咪唑类化合物(Scheme 10);第二步分子内 S_E1 环化反应,R 取代基需为 CF₃、CCl₃ 等拉电子取代基。

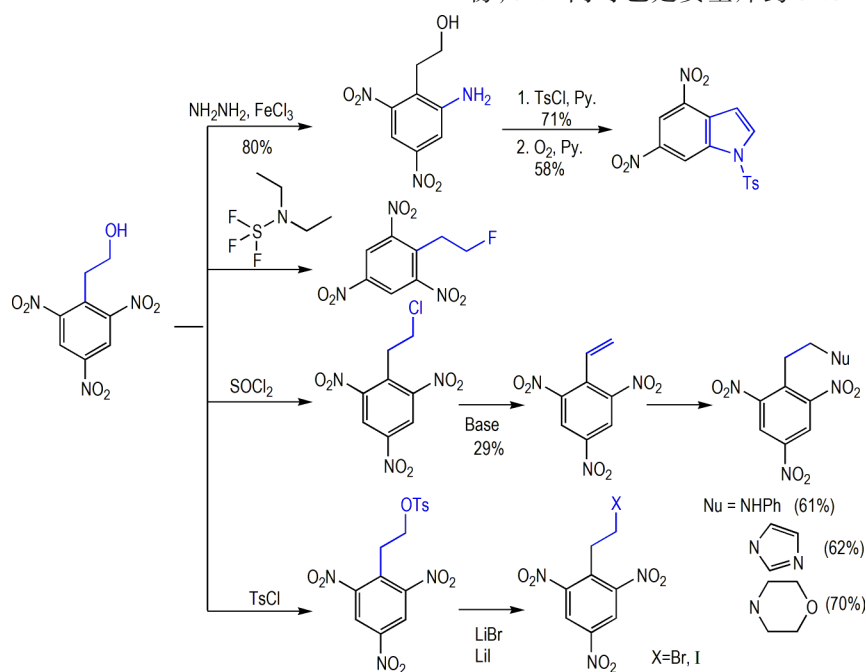
2,4,6-三硝基苯乙醇在肼/三氯化铁还原下以 80% 的收率得到邻位硝基选择性单还原的产物,进一步在 TsCl/吡啶和氧气的作用下环氧化以中等收率得到多硝基取代的咪唑及其衍生物^[26]。2,4,6-三硝基苯乙醇在氯化亚砷条件下氯代后可在碱性条件下消



Scheme 9 Research on (2,4,6-trinitrophenyl)methanol^[18, 24]



Scheme 10 Aldole reaction of TNT^[25]



Scheme 11 Preparation and transformation of 2-(2,4,6-trinitrophenyl)ethan-1-ol^[26-28]

除以两步 29% 的收率得到 2,4,6-三硝基苯乙烯^[27]。在尝试进行苯乙烯类聚合失败后,使用不同的胺类作为亲核试剂制备得到一系列高苄位氨基取代的衍生物。2,4,6-三硝基苯乙醇在氟化试剂作用下可制备高苄位氟代物^[28]。2,4,6-三硝基苯乙醇通过 Ts 保护制成易离去基团后可与卤化锂发生 S_N2 取代反应制备得到高苄位溴代、碘代的衍生物,为后续的该类化合物研究提供了有效的参考(Scheme 11)。

TNT 由于多硝基的致钝特性使得甲基很难发生氧化。早期使用的重铬酸钠、高氯酸钠及高锰酸钾等氧化方式虽然可以实现 TNT 向 TNBA 的转化,但同时也会产生大量废酸和重金属盐,不满足新的环保要求近年已完全淘汰。研究表明, O₃/H₂O₂/Co²⁺ 体系和 O₂/THICA 体系都可以在较为温和条件下使用绿色氧化剂实现 TNT 向 TNBA 的转化。在氧化选择性、环保性等方面 O₂/THICA 体系具有明显优势,但要实现工业化应用还需解决催化剂成本高、用量大以及能否直接用压缩空气代替氧气等问题。TNBA 是 TNT 向下游产品转化的关键化合物;羧基可以进一步转化为酰氯、酰胺、酯基等衍生物;硝基可通过选择性还原制备成氨基苯甲酸类医药中间体;硝基也可以发生 S_E1 取代反应得到一系列醚/硫醚苯甲酸类衍生物;上述衍生物进一步的可构筑一些活性天然产物核心骨架。此外, TNBA 脱羧后得到的 TNB 是另外一个关键衍生物,下游转化产物是一系列高度对称的多元酚/醇及多元氨产物, TNB 同时也是安全炸药 TATB 的原材料。

$O_3/H_2O_2/Co^{2+}$ 体系氧化过程会有部分 TNT 停留在 2,4,6-三硝基苯甲醛,优于 I_2 催化下缩合形成亚胺再酸性条件下水解制备 2,4,6-三硝基苯甲醛的策略。除了制备一系列亚胺类化合物外,2,4,6-三硝基苯甲醛也可以通过 S_E1 取代可制备邻对位单 BnS 取代产物,进一步制备结构新颖的五元芳香杂环。

使用 Br_2 和 $NaHCO_3$ 原位制备的 $NaBrO$,可氧化 TNT 得到 2,4,6-三硝基苯甲醇。通过选择性还原可制备得到的系列氨基苯甲醇衍生物是重要的医药中间体。TNT 在碱性条件下与醛基发生 Aldole 反应可得到高苄位醇,这类高苄位醇可衍生得到系列氟、氯、溴、碘衍生物,同时也是制备 4,6-二硝基吡啶及其衍生物的关键原料。

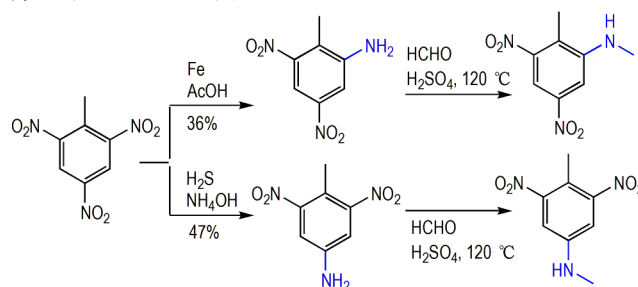
TNT 甲基氧化除制备 2,4,6-三硝基苯甲醇需使用溴素外,其他氧化过程均使用绿色氧化剂(如 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 等),呈现出多样、绿色、高效的特点,尤其是 TNBA 作为 TNT 向下游产品转化的关键化合物,其高效绿色氧化方法的持续研究尤为重要。从甲基氧化的下游转化产品来看,主要是氨基苯甲酸类、醚/硫醚苯甲酸类衍生物、氨基苯甲醇衍生物及氨基高苄位醇衍生物等医药中间体,鉴于该类产品很难通过其他合成途径得到,具有独特的自限性,可作为特异性合成模块用于新药研发。TNBA 脱羧得到 TNB 经还原水解等反应会得到系列中心对称三元氨/醇,在 MOF、高分子材料等领域具有广泛应用。

1.2 基于硝基还原的相关转化

1.2.1 选择性单硝基还原

TNT 选择性单硝基还原具有重要的意义,还原得到的 2-氨基-4,6-二硝基甲苯及 4-氨基-2,6-二硝基甲苯都是重要的化工中间体。TNT 在铁粉/乙酸条件下

能够以 36% 的收率得到单邻位还原产物 2-氨基-4,6-二硝基甲苯;在氨水/硫化氢体系中可以 47% 的产率得到对位还原产物 4-氨基-2,6-二硝基甲苯;这类化合物在甲酸/硫酸体系中能够以较高收率得到甲基化产物^[29](Scheme 12)。

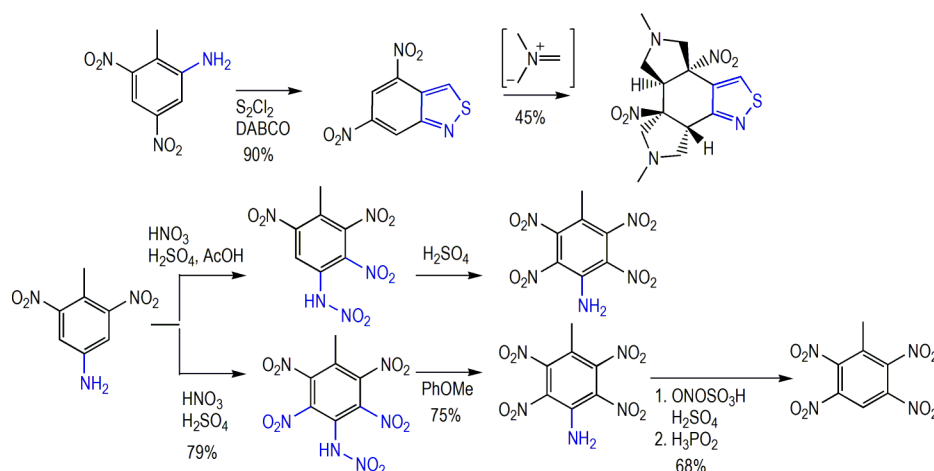


Scheme 12 Selective solo-reduction of TNT^[29]

2-氨基-4,6-二硝基甲苯在 $S_2Cl_2/DABCO$ 的作用下可以 90% 的收率构筑苯并五元氮硫杂芳环骨架,进一步在甲基二甲胺离子对发生加成反应(45%)得到多环骨架。该骨架在活性药物分子的合成中具有潜在的应用价值^[30]。4-氨基-2,6-二硝基甲苯在混酸(含乙酸)的条件下制备得到苯环三硝基取代的产物,并验证了其在硫酸作用下发生重排得到苯环四硝基取代物的反应机理;在不含乙酸的混酸中得到苯环四硝基取代物,并进一步转化得到一系列结构新颖的多硝基甲苯类化合物^[31]。此外,4-氨基-2,6-二硝基甲苯在硝化条件下的制备 4-氨基-2,3,5,6-四硝基甲苯,4-氨基-2,3,5,6-四硝基苯甲酸的合成,得到一系列高度硝基化的新型化合物^[29](Scheme 13)。

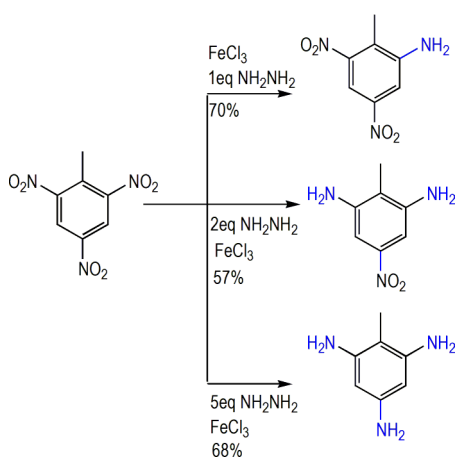
1.2.2 其他还原反应

不同当量下水合肼/三氯化铁在 10 °C 下可实现 TNT 多样性还原^[32]。通过调节水合肼的使用量可得到一系列还原产物:当使用 1 当量水合肼时,以 70%



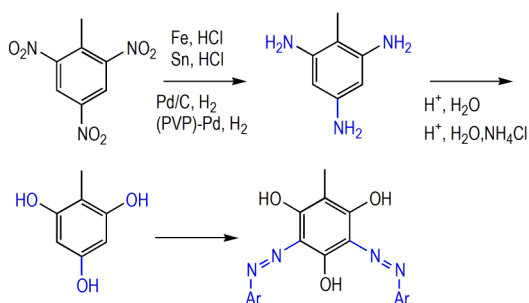
Scheme 13 Further transformation of TNT solo-reduction products^[29-31]

的产率得到邻位选择性单还原产物 2-氨基-4,6-二硝基甲苯;使用 2 当量水合肼时,以 57% 的产率选择性得到双邻位还原产物 2,4-二氨基-6-硝基甲苯;当使用大过量(5 当量)水合肼时,以 68% 的收率得到硝基全部还原产物 2,4,6-三氨基甲苯(Scheme 14)。该体系通过水合肼当量的调控,可以高选择性、中等偏上的产率得到单邻、双邻、全部硝基还原产物。配合其他还原体系可实现 TNT 中各硝基多样性选择性还原,为其转化为高附加值医药化工中间体提供了重要支撑。



Scheme 14 Selective reduction of TNT^[32]

TNT 资源化再利用过程中,产品附加值的提升固然重要,另外一个重要考量因素是市场需求总量。甲基间苯三酚(Methylphloroglucinol, MPG)在医药、染料等领域具有广阔需求,尤其是基于 MPG 的耐久染料有望创造较大市场需求。MPG 的合成途径较多,总体来说有分步法和一步法:分步法首先需要将 TNT 还原为甲基均苯三胺,方法主要有盐酸/金属体系、氢化还原体系等,第二步采用酸性条件下的水解;一步法历程与两步法一致,采用金属盐酸体系一锅法完成还原和水解。盐酸/金属体系一锅法虽然操作简单且成本较低,但是收率往往较低并产生大量废酸和金属盐等环境污染物。氢化还原、微波辅助水解是可行方案,但也存在氢化催化剂成本高、易中毒失效等不足^[33-34](Scheme 15)。



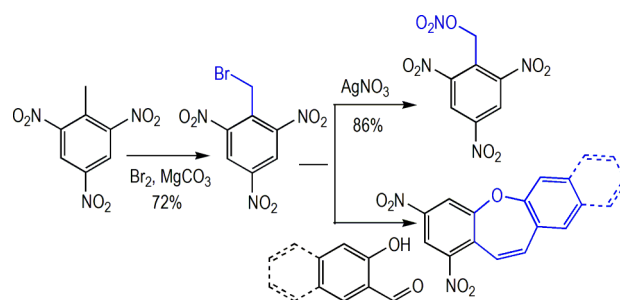
Scheme 15 Dyes based on methylphloroglucinol^[33-34]

TNT 硝基还原具有选择性优势,可通过多种还原体系的组合选择性进行邻/对位单还原、双还原及完全还原,得到系列氨基甲苯类化合物。后续水解或氨基衍生化能够进一步丰富产品多样性。这些下游转化产品中甲基间苯三酚值得关注,在染料及光电材料领域具有广阔应用前景。基于 MPG 骨架的偶氮类染料已体现出明显优于现有染料的附着力和稳定性,在建筑、印染、防腐等领域具有应用前景。

1.3 基于取代反应的相关转化

1.3.1 甲基发生的取代反应

TNT 在碳酸镁存在下直接溴代以较高收率得到 2,4,6-三硝基苄溴^[24],该苄溴在硝酸银的作用下可以生成 2,4,6-三硝基苄醇硝酸酯(收率 86%),或者与水杨醛(或者 3-羟基-2-萘醛)发生缩合反应得到七元醚环(Scheme 16)。此外 TNT 在次氯酸钠溶液中可发生氯代制备 2,4,6-三硝基苄氯^[35]。



Scheme 16 Direct methyl halogenate of TNT^[24, 35]

TNT 与氨基甲酸衍生物发生缩合反应得到烯基胺类产物^[36],并进一步在盐酸作用下脱去胺基得到 2,4,6-三硝基苯乙醛(58%)、在液溴作用下得到 α -二溴-2,4,6-三硝基苯乙醛(52%)、在亚硝酸钠/盐酸的作用下得到 α -肟-2,4,6-三硝基苯乙醛(66%)并在碳酸钾的作用下以 75% 的产率制得 2,4-二硝基-6-羟基苯甲腈(Scheme 17)。

2,4,6-三硝基苯乙醛可在酸性条件下与乙二醇制备相应的缩醛(95%)、或与芳胺在亚硝酸的作用下制备 α -芳基肼-2,4,6-三硝基苯乙醛(66%~79%),芳胺为苯胺、或对氯/对甲氧基苯胺对反应活性没有明显影响;进一步的,在碳酸钾的作用下发生分子内的缩合制备苯并五元含氮杂环(82%~91%)。后续研究表明该含氮杂环化合物中的硝基可以被亲核试剂取代,如叠氮负离子(75%)、苯酚(70%)、苯硫酚(95%)、苄硫醇(90%)、环己硫醇(89%),制得一系列类似物^[37](Scheme 18)。

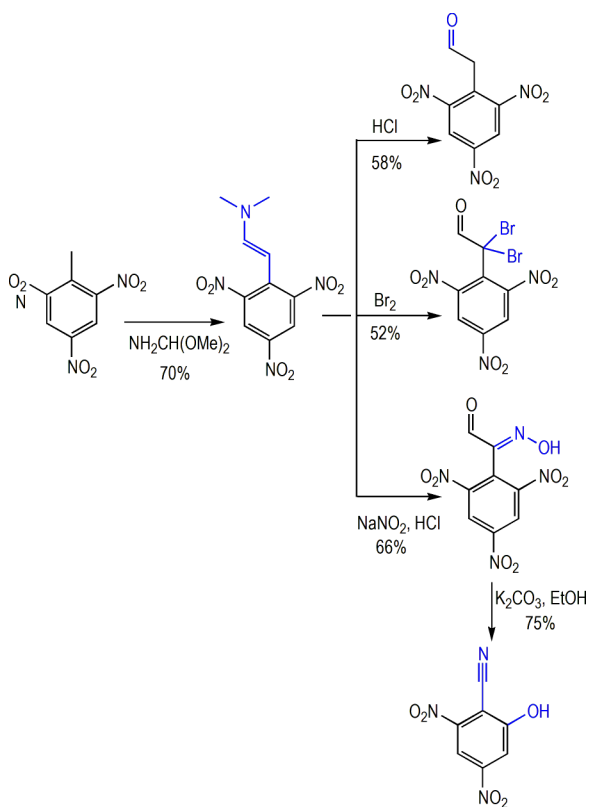
TNT 可与苯甲醛衍生物发生缩合反应,进一步与

BnSH 发生 S_E1 反应得到邻位或对位被 BnS 取代的产物 ($o:p=3:1$), S_E1 取代反应受芳基取代基效应影响较为显著, 当取代基为氯 (86%)、甲氧基 (82%) 等富电子

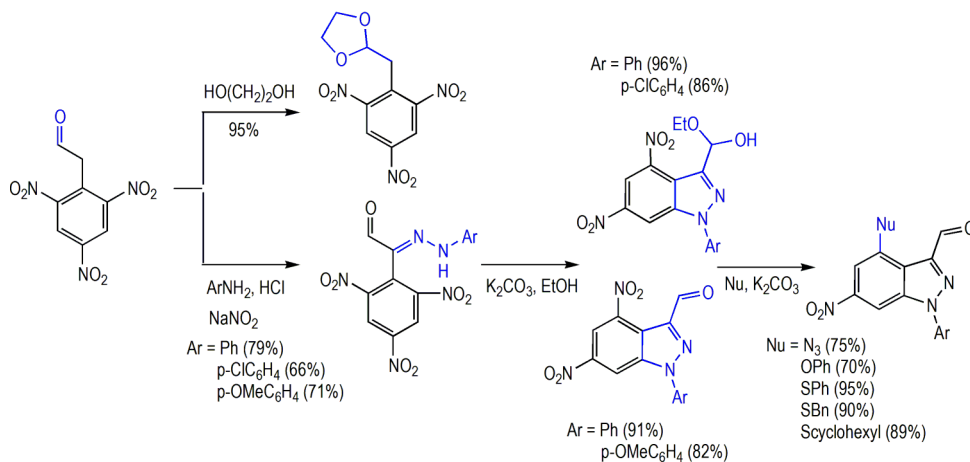
取代基时产率明显高于无取代基时的 77%, 当取代基为缺电子取代基 CF_3 时产率只有 54%。非常特别的是邻位 BnS 取代产物可以在磺酰氯的作用下合成多官能团化的苯并噻吩类化合物^[38] (Scheme 19), 具有潜在的应用价值。

TNT 在 NOCl 和吡啶的作用下可以中等收率制备 2, 4, 6-三硝基苯甲腈 (TNBCy)^[39], S. Y. Pyun 小组^[40] 对该反应机理进行了系统研究。TNBCy 可参与各种硝基取代反应, 从而制备一系列结构新颖多样的化合物^[20, 41] (Scheme 20)。以碳酸钾为碱: 3 当量硫醇衍生物与 TNBCy 发生取代反应可以中等偏上收率得到三取代产物; 1 当量苯硫醇与 TNBCy 反应以 91% 收率得到单取代产物, 邻/对位取代比例为 3:1。同样的, 在甲醇/甲醇钠体系中控制甲醇钠的当量也可以得到多样化的产物: 1 当量甲醇钠条件下以 90%~93% 的高收率得到单取代产物, 邻/对位选择性随着反应温度的升高逐渐下降; 2 当量甲醇钠条件下以 85% 的收率得到双取代产物, 剩余硝基为邻/对位的比例是 2:1; 3 当量甲醇钠回流条件下能够以 88% 的收率得到三取代产物。

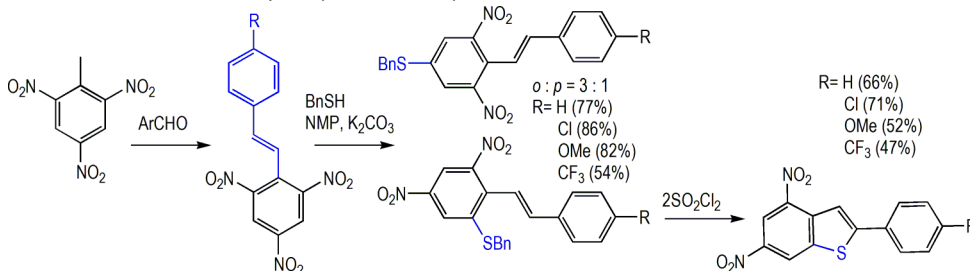
TNT 在碱性条件下可发生一系列反应得到二聚产物 HNS^[42] (Scheme 21)。A. J. Bellamy 小组^[43] 系统研究了该反应在实验室的放大连续生产, 设计并验证



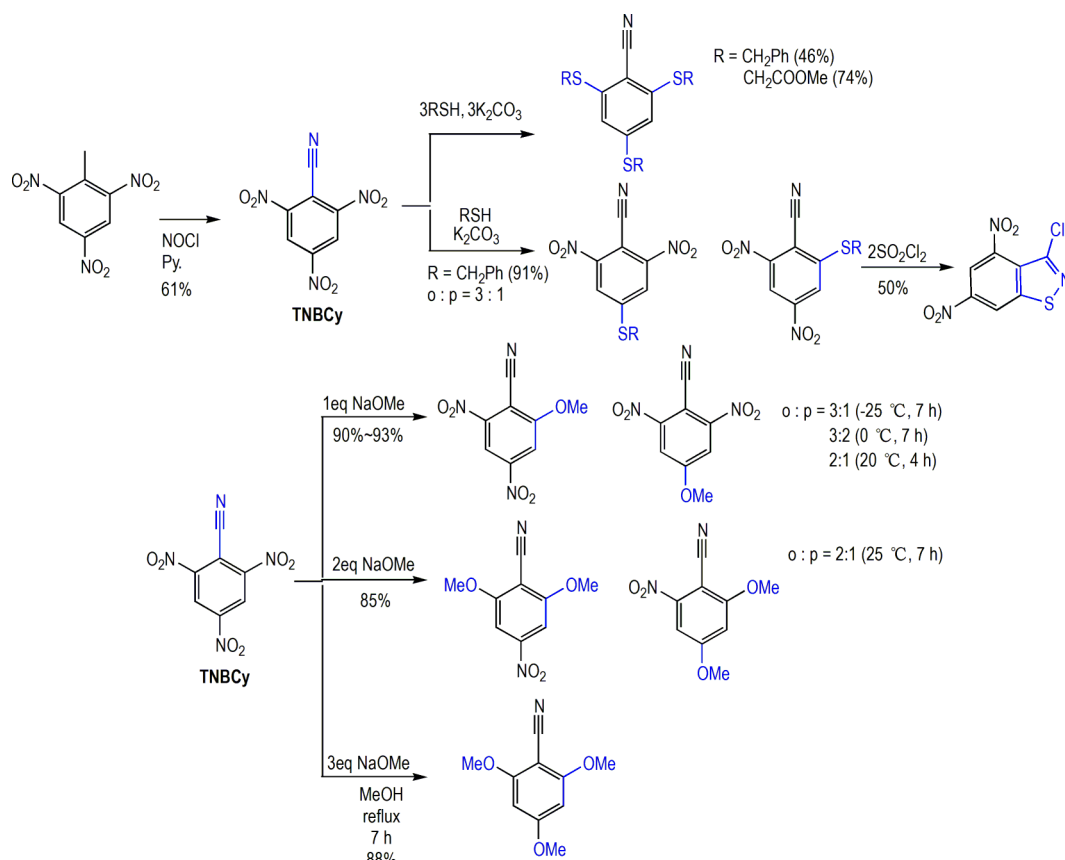
Scheme 17 Reactions between TNT and acetals^[36]



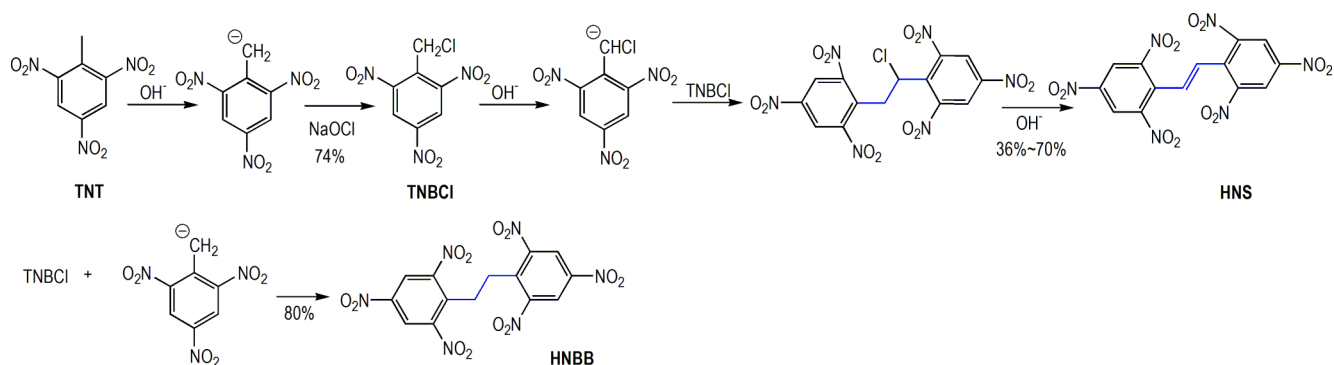
Scheme 18 Research on 2-(2,4,6-trinitrophenyl)acetaldehyde^[37]



Scheme 19 Condensation between TNT and aldehyde^[38]



Scheme 20 Reactions of 2,4,6-trinitrobenzonitrile^[39-41]



Scheme 21 Homocoupling of TNT^[35, 42]

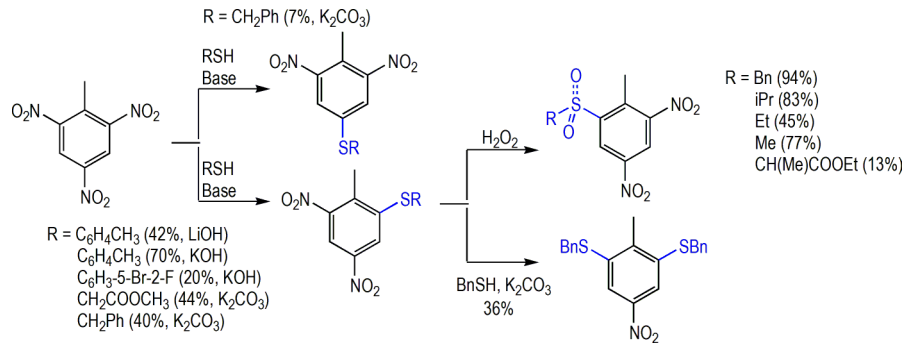
了一个动力学静态混合器。M. Lu小组指出醇、碱和有效的氯源是影响该反应的3个要素^[35]。

1.3.2 硝基发生的 S_E1 芳基取代反应

TNT可直接发生 S_E1 芳基取代反应制备一些列衍生物^[20]；TNT可在不同硫亲核试剂下发生 S_E1 芳基取代反应，对甲基苯硫酚(70%)、5-溴-2-氟苯硫酚(20%)、 α -巯基乙酸甲酯(44%)、苄硫醇(40%)均以较高区域选择性得到邻位取代产物，只有苄硫醇得到7%的对位取代产物；邻位单取代产物可在双氧水条件下氧化得到砜类衍生物，氧化反应进程受取代基影响较大，当R为Bn(94%)、iPr(83%)、Et(45%)、Me

(77%)、CH(Me)COOEt(13%)时，随着取代基给电子能力变弱，氧化收率也随之下降^[44](Scheme 22)。

TNT取代反应位点有2个：甲基取代衍生化得到苄溴、苯甲醛、二苯乙烯、苯甲腈类化合物；硝基发生 S_E1 取代得到醚/硫醚类化合物。值得指出的是，TNT下游转化产物的硝基也可以发生 S_E1 取代反应，进一步丰富了TNT下游转化产品的多样性。基于取代反应的转化产品中，苯甲腈类衍生物是一类高附加值医药中间体；二硝基甲苯衍生物经还原、光气化得到系列改性TDI有望作为现有TDI添加剂，调节聚氨酯、聚碳酸酯类高分子材料的部分特定性能。



Scheme 22 S_{E1} reactions of TNT^[20, 44]

2 TNT 微生物转化途径及再利用研究

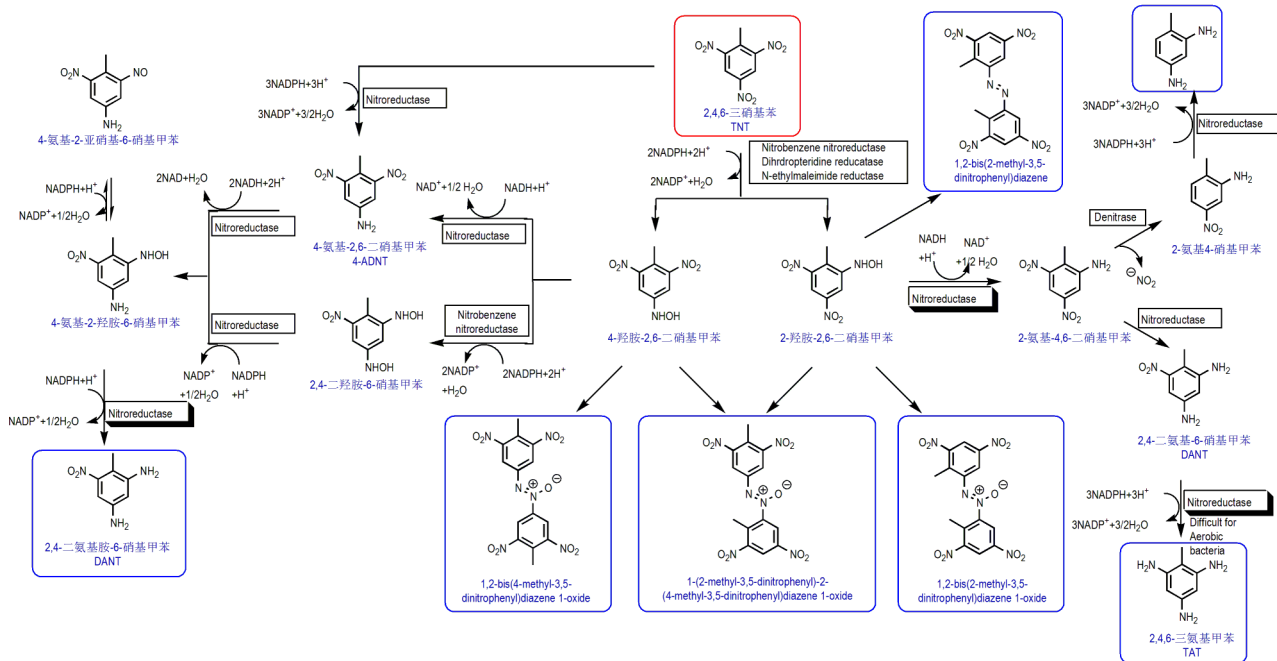
细菌、真菌等微生物不仅在自然界分布广泛,在含能材料生产、存储及使用等场所也大量存在,这些微生物能够缓慢分解环境中含能材料等污染物起到净化作用^[45-46]。研究表明少数细菌和真菌能够在含能材料污染的土壤存活,某些特定菌种可以将含能材料作为单一氮源或碳源进行代谢^[47]。

2.1 需氧细菌的 TNT 代谢途径及研究进展

需氧细菌可以将 TNT 转化为 2,6-二氨基-4-硝基甲苯(2,6-DA-4-NT),2-氨基-4-硝基甲苯(2A-4-NT)和 2-氨基-2-亚硝基-6-硝基甲苯(4A-2NOC-6-NT)等硝基还原产物(Scheme 23);通常需氧细菌将 TNT 的 1~2 个硝基通过非特异性 NAD(P)H 依赖的硝基还原酶还原为羟胺,进一步转化为氨基硝基甲苯化合物、二

甲基偶氮苯等化合物,三个硝基的全部彻底还原较为困难。需氧细菌在转化 TNT 时,每还原 1 mol 硝基到氨基需 3 mol NAD(P)H 和 3 mol H^+ 并产生 3 mol $NAD(P)^+$ 和 1.5 mol H_2O ;除个别的脱硝作用产生的亚硝酸根及氨基外,TNT 在需氧细菌代谢中不作为氮源或碳源参与核心代谢,产生的 $NAD(P)^+$ 作为重要的电子受体参与 ATP 的合成并为细菌代谢提供能量;代谢产生的多氨基硝基甲苯、偶氮苯等代谢产物通过分子泵(multidrug efflux pump)排出^[48]。

需氧型细菌 *Pseudomonas* 能够将 TNT 作为唯一氮源;*P. savastanoi* 能够将 TNT 转化为 2,4-DNT,在介质中富含葡萄糖的条件下 TNT 将被转化为 4-氨基-2,6-二硝基甲苯(4-ADNT)和 2-氨基-4,6-二硝基甲苯(2-ADNT)并抑制 TNT 的去硝基转化途径;在 *Bacillus sp.*、*Staphylococcus sp.*、*Pseudomonas aeruginosa* 培养基中检测到需氧代谢途径最终产物之一的



Scheme 23 Aerobic bacteria' TNT biodegradation pathway^[48-68]

4-氨基-2-亚硝基-6-硝基甲苯(4A-2NOC-6-NT); *P. Aeruginosa*也能够将TNT代谢产物ADNTs转化为极性较大的化合物。Aken等^[49]系统研究了 *Methylobacterium sp.* 对同位素标记的含能材料[U-ring-¹⁴C] TNT (25 mg·L⁻¹), [U-¹⁴C] RDX (20 mg·L⁻¹) 和 [U-¹⁴C]HMX(2.5 mg·L⁻¹)的微生物代谢及代谢动力学, TNT在十天内会被完全消耗,检测到氨基二硝基甲苯及二氨基硝基甲苯中间体,未检测到¹⁴CO₂表明在需氧代谢过程中TNT并未参与碳循环。从厌氧发酵池内分离得到的 *Desulfovibrio sp.* 硫酸盐还原菌, 可以将TNT作为唯一氮源进行代谢^[50]。使用大肠杆菌 *Escherichia coli*对TNT进行有氧代谢发现该大肠杆菌可以将TNT作为唯一氮源并存在局部去硝化作用^[51-52]。从TNT污染土壤中分离得到的新型菌株 *Achromobacter spanius STE 11*, 该分离菌株能够在20小时内将TNT(100 mg·L⁻¹)彻底清除。通过测定

代谢中间体2,4-二硝基甲苯(7 mg·L⁻¹)、2,6-二硝基甲苯(3 mg·L⁻¹)、4-ADNT(49 mg·L⁻¹)及2-ADNT(16 mg·L⁻¹)的浓度验证有氧代谢途径,并发现该菌种在生长阶段的去硝化作用;生物质累积及元素分析表明该菌种将TNT作为唯一氮源^[53]。可降解TNT的需氧型细菌及其代谢途径见表1。

基于需氧细菌的TNT转化最大优势在于需氧细菌种类多、来源广、且易于培养,在TNT污染土壤、水体等环境中均可有效分离出TNT耐受且具备转化功能的需氧细菌。然而,从代谢途径可以看出绝大部分需氧细菌无法完全降解TNT,代谢过程会停留在硝基单还原、双还原产物及其二聚、多聚体,这些代谢产物无法进一步在单一细菌内完成转化,只能通过分子泵排出。这种代谢模式的弊端主要有:随着代谢进程局部不完全代谢产物浓度会快速上升,达到一定阈值后细菌无法有效排出高毒性的不完全代

表1 可降解TNT的需氧型细菌及其代谢途径

Table 1 TNT degradable aerobic bacteria and their biodegradation pathway

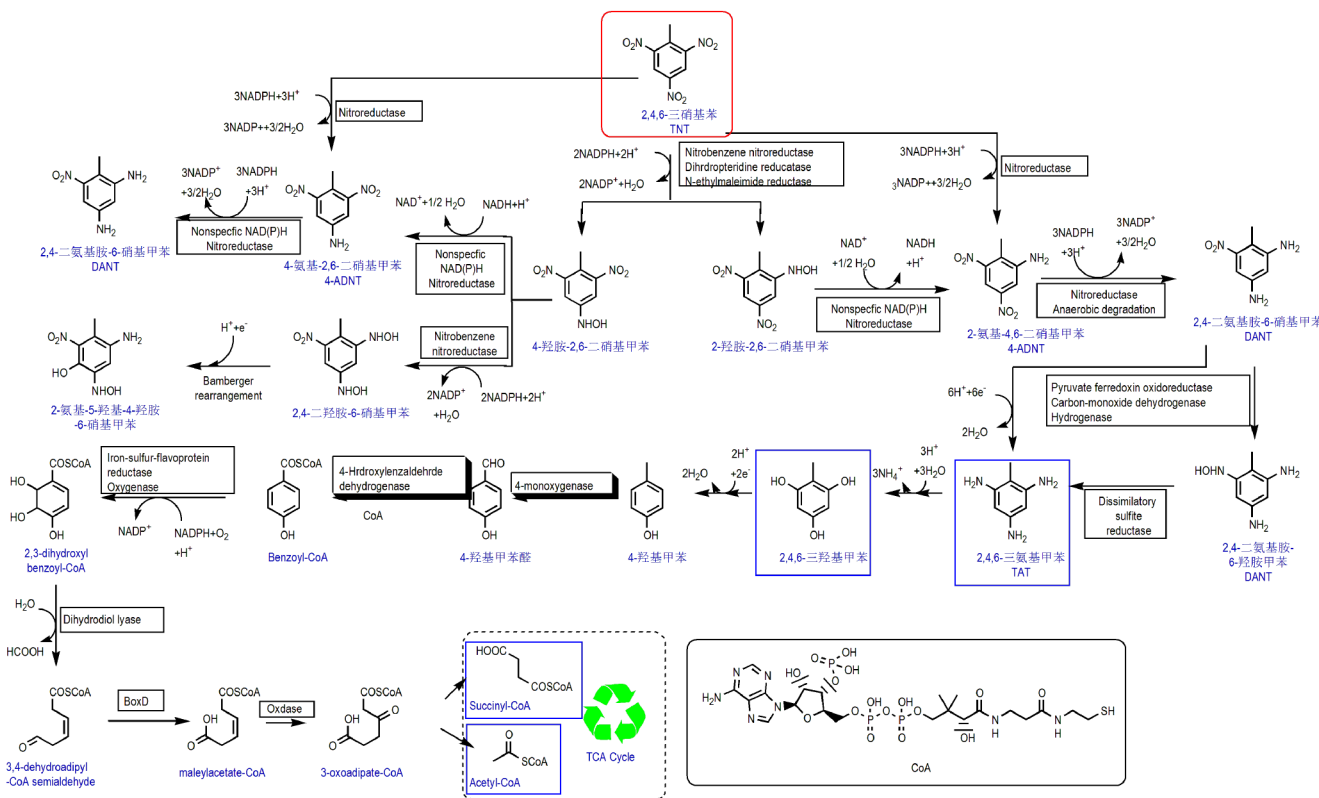
微生物名称	代谢途径	文献
<i>Bacillus sp.</i>	转化为2-氨基4-硝基甲苯并释放亚硝酸盐	[54-55]
<i>Enterobacter cloacae PB2</i>	将TNT还原为Meisenheimer complex并释放亚硝酸盐	[56]
<i>Enterobacter sp.</i>	TNT转化为未知极性化合物、矿化50%TNT被吸收	[57]
<i>Klebsiella sp. Cl</i>	代谢TNT	[58]
<i>K. Palustris RS32, R. Opacus IG, Acinobacter sp. VT11</i>	完全转化TNT	[48]
<i>Mycobacterium sp. Strain HL4NT-1</i>	将TNT转化为氢化或二氢化 Meisenheimer complex	[48]
<i>Methylobacterium sp.</i>	降解TNT	[49,59]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	转化为2-氨基4-硝基甲苯并释放亚硝酸盐	[60]
<i>Pseudomonas aeruginosa MA101</i>	通过需氧途径将TNT和氨基二硝基化合物转化为大极性化合物	[48,61]
<i>Pseudomonas fluorescens B3468</i>	一类NADPH 依赖蛋白催化转化,产生氢化TNT和二氢化TNT	[48,61]
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	将TNT转化为ADNT, DANTs, 及4-乙酰氨基-2-氨基-6-硝基甲苯	[61-62]
<i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i>	还原2,4-二羟胺-6-硝基甲苯释放的硝基及其代谢产生的亚硝酸盐	[61,63]
<i>Pseudomonas savastanoi</i>	TNT去硝基作用释放亚硝酸盐并还原硝基为氨基	[48,61]
<i>Pseudomonas sp. Clone A</i>	TNT去硝基	[61,64]
<i>Pseudomonas sp. Strain CBS3</i>	TNT还原为DANT	[61]
<i>Pseudomonas sp. Strain FR2</i>	TNT还原为DANT	[61]
<i>Pseudomonas sp. Strain iibx</i>	首次证实 ¹⁴ C-TNT的矿化	[61]
<i>Pseudomonas sp. Strain 1-2 wt</i>	首次证实 ¹⁴ C-TNT的矿化	[61]
<i>Pseudomonas sp.</i>	TNT作为唯一氮源并转化为2ADNT和4ADNT	[61]
<i>P. Putida JLR11</i>	用于TNT降解的Nitroreductase酶pnra and pnrb	[65-66]
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	在苦味酸添加的培养基中培养,产生氢化TNT、二氢化TNT的Meisenheimer complexes	[48,67]
<i>Raoultellaterrigena strain HB</i>	将TNT转化为对应的氨基产物,可以转化二硝基苯及硝基苯化合物	[48,61]
<i>Serratia marcescens</i>	在Tween存在条件下将TNT作为单一碳源及能量来源	[61]
<i>Staphylococcus sp.</i>	转化为2-氨基4-硝基甲苯并释放亚硝酸盐	[61]
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	TNT作为单一氮源	[68]

代谢产物,从而影响细菌的基础代谢;此外,该代谢模式只能利用部分硝基的氧化电势为细菌提供能量,TNT无法作为碳源或氮源参与核心代谢,利用率较低。

2.2 厌氧细菌的 TNT 代谢途径及研究进展

与 TNT 需氧代谢类似,厌氧细菌每还原 1 mol TNT 到 TAT 需 9 mol NAD(P)H 和 9 mol H⁺ 并产生 9 mol NAD(P)⁺ 和 4.5 mol H₂O,为细菌提供能量;不同的是彻底还原产物 TAT 将转化为 2,4,6-三羟基甲苯并产生 3 mol 铵根离子(NH₄⁺),为细菌提供氮源;2,4,6-三羟基甲苯进一步转化为 1 mol 乙酰辅酶 A 和

1 mol 琥珀酰辅酶 A 参与 TCA 循环,为细菌提供碳源 (Scheme 24)。由此可见,厌氧代谢的优点是 TNT 所含的碳、氮、氧及硝基所具有的氧化势能均能通过代谢为细菌提供能量、氮源及碳源,无有毒末端代谢产物的积累。厌氧型细菌 *Desulfovibrio sp.*、*Clostridium sp.* 和古生菌 *Methanococcus sp* 能够将 TNT 彻底的还原为 TAT,*Clostridium* 菌种的多数细菌能够在厌氧环境下还原 TNT;*Desulfovibriospecies* 能够在厌氧环境下将 TNT 作为唯一氮源进行代谢;*Clostridium* 和 *Desulfovibrio* 菌种能够催化 TNT 还原并产生降解最终产物 TAT^[48]。



Scheme 24 Anaerobic bacterial TNT biodegradation pathway^[48, 61, 75-77]

TNT 还原为 TAT 的过程中经历了若干中间体,如 DANTs 还原为 TAT 是需要丙酮酸和氢气,同时该反应也是整个 TNT 还原代谢的决速步骤^[69]。与 TNT 需氧代谢类似,TNT 的厌氧代谢过程也经历了亚硝基、羟胺等中间体最终被还原为氨基;然而只有在厌氧代谢下,*C. acetobutylicum* 能够经 Bamberger 重排^[70] 反应将 4-羟胺-2,4-二硝基甲苯转化为 2-氨基-5-羟基-4-羟胺-6-硝基甲苯,4-ADNT 及 2-ADNT 经非特异性 NAD(P)H 硝基还原酶还原为 DANT,在 *C. sordelli*, *C. bifementans* 和 *C. sporogenes* 等的作用下 DANT 可以被直接还原为 TAT^[71-73]。与 TNT 的需氧代谢产物(氨基硝基

甲苯化合物、二氨基偶氮苯等)不同,TAT 可以通过转氨基作用转化为 2,4,6-三羟基甲苯并进一步转化为 4-羟基甲苯^[50]。4-羟基甲苯是甲苯生物代谢途径中的重要中间体,在 4-monooxygenase、4-Hydroxylenzaldehyde dehydrogenase、Iron-sulfur-flavoprotein reductase/Oxygenase 和辅酶 A 的作用下代谢产生乙酰辅酶 A 及琥珀酰辅酶 A 参与三羧酸循环^[74]。可降解 TNT 的厌氧型细菌及其代谢途径见表 2。

与需氧细菌不同,厌氧细菌 TNT 转化的最大优势在于:TNT 会被完全还原为 TAT,该过程 3 个硝基的氧化电势会为细菌生产 ATP 等能量物质提供能量;TAT

表2 可降解TNT的厌氧型细菌及其代谢途径

Table 2 TNT degradable anaerobic bacteria and their biodegradation pathway

微生物名称	代谢途径	文献
<i>Clostridium acetobutylicum</i>	TNT还原为TAT	[61,75]
<i>Clostridium bifermentans CYS-1</i>	TNT经4ADNT和2,4DANT途径降解为脂肪族极性化合物	[48]
<i>Clostridium bifermentans LJP-1</i>	将TNT转化为TAT和酚类化合物	[48,61]
<i>Clostridium pasteurianum</i>	TNT还原为TAT	[61]
<i>Clostridium sordelii</i>	TNT还原为TAT	[48]
<i>Clostridium sp.</i>	二羟胺硝基甲苯的Bamberger重排	[61]
<i>Desulfovibrio sp. Strain B</i>	TNT作为氮源并产生假定代谢中间产物甲苯	[48,61]
<i>Desulfovibrio sp.</i>	TNT作为唯一氮源并还原产生TAT	[61]
<i>Desulfovibrio sp.</i>	TNT转化为TAT和DANT,TNT与生物质相关	[61]
<i>Escherichia coli</i>	TNT还原为TAT	[76]
<i>Lactobacillus sp.</i>	TNT还原为TAT	[61]
<i>Methanococcus sp. Strain B</i>	TNT还原为DANT	[48,61]
<i>Serratia marcescens</i>	降解TNT	[61,77]
<i>Veillonellaalkalescens</i>	在氢气氛围下将TNT还原为TAT	[48]

通过氨基转移作用游离出铵根离子为细菌提供氮源;氨基转移产物甲基均苯三酚MPG经酶促反应转化为对羟基甲苯后可进入核心的三羧酸循环,为细菌提供碳源;整个代谢过程中不完全代谢产物较少,在一定浓度范围内不会影响细菌的生长。然而,厌氧细菌存在种类较少、来源限制性高、培养过程复杂等不足。

2.3 真菌的TNT代谢研究进展

与细菌代谢不同,真菌在需氧的条件下主要对TNT进行矿化,只有极个别的厌氧细菌如*Cladosporiumresinae* and *Cunninghamellaechinulatavar. Elegans*可无矿化作用的将TNT转化为主要为偶氮四硝基甲苯还原产物^[48]。可降解TNT的需氧型真菌及其

代谢途径见表3。

TNT的真菌代谢主要形成矿化产物,或部分硝基还原产物。由于真菌普遍具有致病性,不具备实际应用价值。

TNT微生物转化是除了化学转化外的另外一个重要资源化利用途径。基于微生物种群特有的酶和代谢途径不仅可以实现硝基还原,也能够将TNT作为氮源、碳源及能量来源参与核心代谢。然而目前可用于TNT降解的微生物种类较少,整体种群分布及可用微生物资源现状研究不足;微观层面,TNT降解微生物的基因测序及解读、关键代谢途径及相关酶的研究较少;上述因素限制了微生物在TNT资源化再利用中的应用。

表3 可降解TNT的真菌及其代谢途径

Table 3 TNT degradable fungi and their biodegradation pathway

微生物名称	代谢途径	文献
<i>Irpexlacteus</i>	TNT矿化	[48]
<i>Phanerochaetechrysosporium</i>	将TNT还原为4-ADNT, 2-ADNT, 4-羟胺-2,6-二硝基甲苯, 偶氮四硝基甲苯混合物, TNT矿化	[61]
<i>Fusariumoxysporum</i>	在液相培养液中转化TNT	[48]
<i>Acremonium, Gliocladium, Cyllindrocarpon</i> [mitosporic fungi]	对TNT的高耐受性及TNT生物转化能力	[61]
<i>Zygomycota such as Absidia and Cunninghamella</i>	TNT的高耐受性	[61]
<i>Strophariarugosoannulata and Nematolomafrowardii</i>	矿化 ^[14C] -TNT和2-氨基-4,6- ^[14C] 二硝基甲苯还原混合物	[48]
<i>Phlebiaradiata</i>	转化TNT和2-氨基-4,6-二硝基甲苯	[48,64]
<i>Cladosporiumresinae and Cunninghamellaechinulatavar. Elegans</i>	将TNT转化为还原产物,主要为偶氮四硝基甲苯,无矿化作用	[48]
<i>C. Resinae Soil fungus.</i>	将TNT还原为ADNTs.	[48,61]
<i>Clitocybuladusenitmb12</i>	脂解条件下矿化TNT	[48]
<i>Strophariarugosoannulatadsm11372</i>	脂解条件下矿化TNT	[48]

3 总结和展望

综上所述, TNT 多样性的化学转化可将其甲基氧化为羧基、醛基或醇, 硝基选择性的还原为氨基, 或发生芳基 $S_{\text{E}}1$ 取代反应得到对应的取代产物。这些氧化、还原、取代反应的一级转化产物也可进一步转化为酰氯、酰胺、亚胺、硝酸酯、烷基胺、氮硫杂芳环、苯酚、苜溴、烯基胺、苯乙烯衍生物、苯甲腈、二聚体 HNS 等二级衍生产物, 二级衍生产物也还进一步的通过系列转化得到天然产物关键骨架、染料分子等众多功能化的产物。上述转化产物是废旧 TNT 资源化再利用的重要中间体或目标产物, 其结构多样且很难通过其他原材料获得, 为废旧 TNT 原子经济性转化提供多种解决方案。

TNT 生物转化途径同样具有多样性, 这种多样性不仅体现在数目众多的需氧细菌、厌氧细菌及真菌可耐受 TNT 高生物毒性并将其作为能量来源、碳源或氮源进行代谢, 还体现在代谢产物的多样性上: 大多数需氧细菌虽然不将 TNT 作为氮源或碳源参与核心代谢, 但可还原 TNT 中的部分硝基, 产生的 NAD(P)^+ 作为重要的电子受体参与 ATP 等能量物质的合成并为细菌代谢提供能量, TNT 部分还原产物(如 2, 6-DA-4-NT、2A-4-NT、4A-2NOC-6-NT 等)通过分子泵排出后可作为代谢产物进行提取, 为该类化合物的生物合成提供了解决方案; 部分厌氧细菌可将 TNT 进行深度还原得到 TAT, 进一步通过转氨基作用转化为 2, 4, 6-三羟基甲苯后参与 TCA 循环, TNT 所包含的碳、氮、氧及硝基所包含的氧化势能均通过代谢为细菌提供能量、氮源及碳源, 厌氧细菌的 TNT 完全降解能力为 TNT 废水处理、TNT 污染土壤净化及以 TNT 为营养物质的生物培养提供了解决方案, 具有相对较为广阔的发展前景。

随着废旧 TNT 销毁的环保要求日益提升, 综合考虑经济性等因素, 废旧 TNT 的深度资源化再利用将是近几年需重点解决的难题。为此我们对 TNT 化学及生物转化未来发展方向做出以下 2 点展望:

(1) 基于现有合成方法学的 TNT 化学转化研究已非常全面, 新转化途径依赖于未来合成方法学的突破; 整体来说 TNT 化学转化将超越实验室研究阶段, 面向医药、染料、高分子等领域的 TNT 转化产物将在市场需求的牵引下逐步进入中试甚至产业化放大阶段, 尤其是 TNT 下游转化产物很难通过其他化学途径获得, 依托产物自限性的新药研发、新材料拓展及功能材料

改性将是应用的重点方向; 此外, 绿色工艺及安全性研究将是工业化过程的重点;

(2) TNT 微生物转化依旧是实验室研究重点, 结合基因工程及现代分子生物学技术的最新进展, 基因及蛋白层面的 TNT 微生物代谢研究将有望突破菌种限定, 基因编辑及体外酶促转化可能为废旧 TNT 深度再利用带来新的解决方案。

参考文献:

- [1] 田轩, 王晓峰, 黄亚峰, 等. 国内外废旧火炸药绿色处理技术发展[J]. 兵工自动化, 2015, 34(4): 81.
TIAN X, WANG X F, HUANG Y F, et al. Progress in green treatment technology of waste explosives at home and abroad [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2015, 34(4): 81.
- [2] CHARLES P T, ADAMS A A, DESCHAMPS J R, et al. Detection of explosives in a dynamic marine environment using a moored TNT immunosensor[J]. *Sensors*, 2014, 14(3): 4074.
- [3] ZHANG L, RYLOTT E L, BRUCE N C, et al. Genetic modification of western wheatgrass (*Pascopyrum smithii*) for the phytoremediation of RDX and TNT [J]. *Planta*, 2019, 249(4): 1007.
- [4] KUPERMAN R G, CHECKAI R T, SIMINI M, et al. Soil properties affect the toxicities of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) and hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) to the enchytraeid worm *Enchytraeus crypticus*[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(11): 2648.
- [5] ERIKSSON J, FRANKKI S, SHCHUKAREV A, et al. Binding of 2, 4, 6-trinitrotoluene, aniline, and nitrobenzene to dissolved and particulate soil organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(11): 3074.
- [6] 张致豪. 弹药销毁固体废渣再利用研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2020.
ZHANG Z H. Study on reuse of solid waste residue from ammunition destruction [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2020.
- [7] 郭修含. 废旧梯恩梯资源化回收利用研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
GUO Xiu-han. Study on the recycling of waste TNT [D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [8] 孟敬玮. 废旧 TNT 的资源化再利用研究[D]. 太原: 中北大学, 2021.
MENG Jing-wei. Study on resource reuse of waste TNT [D]. Taiyuan: North University of China, 2021.
- [9] 夏云婷, 张宗祺, 王妮莎, 等. 酶法催化降解 2, 4, 6-三硝基甲苯的研究进展[J]. 生物技术通报, 2012, 04: 45.
XIA Yun-ting, ZHANG Zong-qi, WANG Ni-sha, et al. Research progress in enzymatic degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Biotechnology Bulletin*, 2012, 04: 45.
- [10] CLARKE H, HARTMAN W. 2, 4, 6-Trinitrobenzoic Acid: Benzoic acid, 2, 4, 6-trinitro-[J]. *Organic Syntheses*, 2003, 2: 95.
- [11] CLARKE H, HARTMAN W. 1, 3, 5-Trinitrobenzene: Benzene, 1, 3, 5-trinitro-[J]. *Organic Syntheses*, 2003, 2: 93.
- [12] CLARKE H, HARTMAN W. Phloroglucinol [J]. *Organic Syntheses*, 2003, 9: 74.
- [13] 谢广群. 均苯三酚合成工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2006.
XIE Guang-qun. Study on synthesis process of pyrogallol [D].

- Taiyuan: North University of China, 2006.
- [14] LEE W-H, KIM J-S, KIM S-C. Synthesis of phloroglucinol using microwave-assisted reaction from TNT[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, 30(12): 3105.
- [15] WANG K, ZHOU Z, SONG J, et al. A metal-free aerobic oxidation of nitrotoluenes catalyzed by N, N', N"-trihydroxyisocyanuric acid (THICA) and a novel approach to the catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 400.
- [16] ZAREI M A, TAHERMANSOURI H, BAYAT Y. The oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene with an ozone-oxygen mixture: a simple method for preparation of 1,3,5-trinitrobenzene[J]. *Journal of Chemistry*, 2013, 2013.
- [17] KISLYI K, SAMET A, SEMENOV V. 4,6-dinitroanthranilic acid and benzo-fused six-membered heterocycles on its basis[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2006, 42(2): 292.
- [18] SCHMIDT T C, STEINBACH K, BUETEHRN U, et al. Synthesis of reference substances for highly polar metabolites of nitroaromatic compounds[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(13): 3119.
- [19] SAMET A V, MARSHALKIN V N, KISLYI K A, et al. Synthetic utilization of polynitroaromatic compounds. 3. Preparation of substituted dibenz [b, f][1,4] oxazepine-11(10 H)-ones from 2,4,6-trinitrobenzoic acid via nucleophilic displacement of nitro groups[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2005, 70(23): 9371.
- [20] ZLOTIN G, KISLITSIN G, SAMET V, et al. Synthetic utilization of polynitroaromatic compounds. 1. S-derivatization of 1-substituted 2,4,6-trinitrobenzenes with thiols[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65(25): 8430.
- [21] STAROSOTNIKOV A, LOBACH A, KACHALA V, et al. Regio-specificity of nucleophilic substitution in 4,6-dinitro-1-phenyl-1H-indazole[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2004, 53(3): 584.
- [22] LOWY A, BALZ E H. Derivatives of 2,4,6-trinitro-benzaldehyde[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1921, 43(2): 341.
- [23] SAPOZHNIKOV O Y, SMIRNOVA E V, DUTOV M D, et al. Synthesis of 4-substituted 6-dinitrobenzo[d] isothiazoles from 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Mendeleev Communications*, 2005, 5(15): 200.
- [24] FIESER L F, DOERING W v E. Aromatic-Aliphatic Nitro Compounds. III. The Ponzio Reaction; 2,4,6-Trinitrobenzyl Nitrate 1[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1946, 68(11): 2252.
- [25] ROZHKOV V V, KUVSHINOV A M, SHEVELEV S A. Interaction of 2,4,6-trinitrotoluene and its analogues with aldehydes. Synthesis of benzoannulated heterocycles from the products of condensation[J]. *Synthetic Communications*, 2002, 32(9): 1465.
- [26] SAMET A V, ZAKHAROV E P, SEMENOV V V, et al. Synthesis of 4,6-dinitroindole from 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Synthetic Communications*, 2001, 31(9): 1441.
- [27] SAPOZHNIKOV O Y, MEZHNEV V, DUTOV M, et al. Nucleophilic addition to the double bond of 2,4,6-trinitrostyrene and transformations of adducts[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, 54(4): 1048.
- [28] GANDLER J R, STORER J W, OHLBERG D A. The E2-E1cB borderline: elimination reactions of 2-(2,4,6-trinitrophenyl) ethyl halides in aqueous solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112(21): 7756.
- [29] ATKINS R L, HOLLINS R A, WILSON W S. Synthesis of polynitro compounds. Hexasubstituted benzenes[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1986, 51(17): 3261.
- [30] KONSTANTINOVA L S, BASTRAKOV M A, STAROSOTNIKOV A M, et al. 4,6-Dinitrobenzo [c] isothiazole: Synthesis and 1,3-dipolar cycloaddition to azomethine ylide[J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20(6): 353.
- [31] NIELSEN A T, CHRISTIAN S L, CHAFIN A P, et al. Synthesis of tetranitrotoluenes[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1994, 59(7): 1714.
- [32] SHEVELEV S A, SHAKHNES A K, UGRAK B I, et al. Highly selective one-step synthesis of 2-amino-4,6-dinitrotoluene and 2,6-diamino-4-nitrotoluene from 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Synthetic Communications*, 2001, 31(17): 2557.
- [33] HWANG C-G, SANG-HO K, HOON O J, et al. Reduction of aromatic nitro compounds on Pd colloids prepared by γ -irradiation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(6): 864.
- [34] KASHAEV V, KHISAMUTDINOV G K, SHEVELEV S, et al. Preparation of 2,4,6-triaminotoluene and its salts with inorganic acids from 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2008, 42(5): 650.
- [35] LU T, LU M. Alcohol, base, and available chlorine: Three factors affect the oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene to trinitrobenzyl chloride and hexanitrobenzyl[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(2): 162.
- [36] VINOGRADOV V M, DALINGER I L, STAROSOTNIKOV A M, et al. Synthesis and transformations of picrylacetaldehyde[J]. *Mendeleev Communications*, 2000, 10(4): 140.
- [37] VINOGRADOV V, DALINGER I, STAROSOTNIKOV A, et al. Synthesis of 4,6-dinitro-3-R-benzo [d] isoxazoles and their transformations under the action of nucleophiles[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2001, 50(3): 464.
- [38] SAPOZHNIKOV O Y, MEZHNEV V V, DUTOV M D, et al. Synthesis of 2-aryl-4,6-dinitrobenzo [b] thiophenes from 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Mendeleev Communications*, 2004, 14(1): 27.
- [39] SITZMANN M E, DACONS J C. Formation of 2,4,6-Trinitrobenzonnitrile and 4-Chloro-5,7-dinitro-2-(2,4,6-trinitrophenyl) quinazoline 1-Oxide by the Action of Nitrosyl Chloride on 2,4,6-Trinitrotoluene[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(26): 4363.
- [40] PYUN S. Elimination of nitrile from (E)-2,4,6-trinitrobenzaldehyde O-pivaloyloxime promoted by R₂NH in MeCN. Effect of β -aryl group on the nitrile-forming transition-state[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2011, 52(3): 371.
- [41] DALINGER I, CHERKASOVA T, ALEKSANDROV A, et al. Chemistry of 2,4,6-trinitrobenzonnitrile. 1. Nitro group substitution in 2,4,6-trinitrobenzonnitrile under the action of anionic nucleophiles. Factors favoring substitution of the ortho-nitro group[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2001, 50(12): 2401.
- [42] SOLLITT G P. Conversion of 2,4,6-trinitrobenzyl chloride to 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene by nitrogen bases[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, 47(12): 2471.
- [43] BELLAMY A J. Synthesis of hexanitrostilbene (HNS) using a Kenics static mixer[J]. *Organic Process Research & Develop-*

- ment, 2010, 14(3): 632.
- [44] SERUSHKINA O, DUTOV M, SHEVELEV S. Regioselective replacement of nitro groups in 2, 4, 6-trinitrotoluene under the action of alkanethiols. Synthesis of ortho-(alkylthio)-substituted nitrotoluenes and their oxidation to sulfoxides and sulfones [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2001, 50(2): 261.
- [45] 郭晓洁, 辛宝平, 马兴泰, 等. 克雷伯氏菌和伯克霍尔德氏菌复合菌群催化三硝基甲苯降解[J]. 催化学报, 2009, 30(12): 1261.
- GUO Xiao-jie, XIN Bao-ping, MA Xing-tai, et al. Degradation of trinitrotoluene catalyzed by Klebsiella and Burkholderia complex bacteria [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(12): 1261.
- [46] 杨治林. 老黄素家族酶代谢TNT的Meisenheimer路径及其分子机制的模拟研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
- YANG Zhi-lin. Simulation study on meisenheimer pathway and its molecular mechanism of TNT metabolism by laoflavin family enzymes[D]. Mianyang: Chinese Academy of Engineering Physics, 2019.
- [47] STENUIT B A, AGATHOS S N. Microbial 2, 4, 6-trinitrotoluene degradation: Could we learn from (bio) chemistry for bioremediation and vice versa?[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 88(5): 1043.
- [48] SERRANO-GONZÁLEZ M Y, CHANDRA R, CASTILLO-ZACARIAS C, et al. Biotransformation and degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene by microbial metabolism and their interaction[J]. *Defence Technology*, 2018, 14(2): 151.
- [49] VAN AKEN B, YOON J M, SCHNOOR J L. Biodegradation of nitro-substituted explosives 2, 4, 6-trinitrotoluene, hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine, and octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5-tetrazocine by a phytosymbiotic Methylobacterium sp. associated with poplar tissues (Populus deltoides × nigra DN34) [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(1): 508.
- [50] BOOPATHY R, KULPA C. Trinitrotoluene (TNT) as a sole nitrogen source for a sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio* sp. (B strain) isolated from an anaerobic digester[J]. *Current Microbiology*, 1992, 25(4): 235.
- [51] STENUIT B, EYERS L, ROZENBERG R, et al. Aerobic growth of *Escherichia coli* with 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) as the sole nitrogen source and evidence of TNT denitration by whole cells and cell-free extracts[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(12): 7945.
- [52] GONZÁLEZ-PÉREZ M M, VAN DILLEWIJN P, WITTICH R M, et al. *Escherichia coli* has multiple enzymes that attack TNT and release nitrogen for growth[J]. *Environmental Microbiology*, 2007, 9(6): 1535.
- [53] GUMUSCU B, TEKINAY T. Effective biodegradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using a novel bacterial strain isolated from TNT-contaminated soil [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 85: 35.
- [54] XU W, ZHAO Q, YE Z, et al. Microbial reduction of dinitrotoluene sulfonates in TNT red water-contaminated soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(2): 914.
- [55] ULLAH H, SHAH A A, HASAN F, et al. Biodegradation of trinitrotoluene by immobilized *Bacillus* sp. YRE1[J]. *Pak J Bot*, 2010, 42(5): 3357.
- [56] YANG Z, CHEN J, ZHOU Y, et al. Understanding the hydrogen transfer mechanism for the biodegradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene catalyzed by pentaerythritol tetranitrate reductase: molecular dynamics simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 12157.
- [57] FRENCH C E, NICKLIN S, BRUCE N C. Aerobic degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene by *Enterobacter cloacae* PB2 and by pentaerythritol tetranitrate reductase [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(8): 2864.
- [58] SHIN J-H, SONG H-G. Nitroreductase II involved in 2, 4, 6-trinitrotoluene degradation: Purification and characterization from *Klebsiella* sp. Cl [J]. *The Journal of Microbiology*, 2009, 47(5): 536.
- [59] AKEN B V, TEHRANI R, SCHNOOR J L. Endophyte-assisted phytoremediation of explosives in poplar trees by *Methylobacterium populi* BJ001 T [M]//Endophytes of forest trees. Springer, Dordrecht, 2011: 217.
- [60] OH B-T, SHEA P J, DRIJBER R A, et al. TNT biotransformation and detoxification by a *Pseudomonas aeruginosa* strain [J]. *Biodegradation*, 2003, 14(5): 309.
- [61] CHAKRABORTY N, BEGUM P, PATEL B K. Common explosive pollutants (TNT, RDX, and HMX) in the environment by microbial degradation[J]. 2022.
- [62] SHAH M P, RODRIGUEZ-COUTO S. Development in Wastewater Treatment Research and Processes: Microbial Degradation of Xenobiotics through Bacterial and Fungal Approach [M]. Elsevier, 2022.
- [63] LATA K, KUSHWAHA A, RAMANATHAN G. Bacterial enzymatic degradation and remediation of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Microbial and Natural Macromolecules*, 2021, 623.
- [64] XU M, LIU D, SUN P, et al. Degradation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT): Involvement of Protocatechuate 3, 4-Dioxygenase (P34O) in *Buttiauxella* sp. S19-1 [J]. *Toxics*, 2021, 9(10): 231.
- [65] AVELLANEDA H, ARBELI Z, TERAN W, et al. Transformation of TNT, 2, 4-DNT, and PETN by *Raoultella planticola* M30b and *Rhizobium radiobacter* M109 and exploration of the associated enzymes [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2020, 36(12): 1.
- [66] MOLINA L, SEGURA A, DUQUE E, et al. The versatility of *Pseudomonas putida* in the rhizosphere environment [M]. Advances in Applied Microbiology. Academic Press, 2020, 110: 149.
- [67] KOUR D, KHAN S S, KOUR H, et al. Microbe-mediated bioremediation: Current research and future challenges [J]. *Journal of Applied Biology and Biotechnology*, 2022, 10(2): 6.
- [68] GÖK Z G, İNAL M, YİĞİTOĞLU M. Biodegradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) with bacteria isolated from TNT-polluted waste pink water [J]. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2019, 63(3): 459.
- [69] PREUSS A, FIMPEL J, DIEKERT G. Anaerobic transformation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Archives of Microbiology*, 1993, 159(4): 345.
- [70] HUGHES J B, WANG C Y, BHADRA R, et al. Reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene by *Clostridium acetobutylicum* through hydroxylamino-nitrotoluene intermediates [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 1998, 17(3): 343.
- [71] EDERER M, LEWIS T, CRAWFORD R. 2, 4, 6-Trinitrotoluene

- (TNT) transformation by clostridia isolated from a munition-fed bioreactor: comparison with non-adapted bacteria[J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1997, 18(2-3): 82.
- [72] CAI X, SERVINSKY M, KIEL J, et al. Analysis of redox responses during TNT transformation by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 and mutants exhibiting altered metabolism[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(10): 4651.
- [73] KHAN T, BHADRA R, HUGHES J. Anaerobic transformation of 2,4,6-TNT and related nitroaromatic compounds by *Clostridium acetobutylicum* [J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1997, 18(2-3): 198.
- [74] GESCHER J, ISMAIL W, OLGESCHLAGER E, et al. Aerobic benzoyl-coenzyme A (CoA) catabolic pathway in *Azoarcus evansii*: Conversion of ring cleavage product by 3,4-dehydroadipyl-CoA semialdehyde dehydrogenase [J]. *Journal of bacteriology*, 2006, 188(8): 2919.
- [75] RALSTON M T, PAPOUTSAKIS E T. RNAseq-based transcriptome assembly of *Clostridium acetobutylicum* for functional genome annotation and discovery[J]. *AIChE Journal*, 2018, 64(12): 4271.
- [76] HSU D-W, WANG T-I, HUANG D-J, et al. Copper promotes *E. coli* laccase-mediated TNT biotransformation and alters the toxicity of TNT metabolites toward *Tigriopus japonicus*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 173:452.
- [77] FEDEILA M, HACHAÏCHI-SADOUK Z, BAUTISTA L F, et al. Biodegradation of anionic surfactants by *Alcaligenes faecalis*, *Enterobacter cloacae* and *Serratia marcescens* strains isolated from industrial wastewater[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 163:629.

Research Progress of Disused TNT Multifarious Reutilization

ZHANG Jie, KANG Chao, GONG Jian-liang, GUO Wang-jun, WU Zhi-sheng, WANG Hu-sheng

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

Abstract: This review summarized progress of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) multifarious reutilization in the aspects of chemical transformation and microorganism degradation. Chemical transformation pathways are classified into TNT methyl oxidation, nitro reduction, and substitution reaction. The diverse chemical transformation pathways were systematically summarized according to the green environmental protection, reaction mechanism, reaction efficiency and product properties combined with resource reuse. The microorganism transformation pathways are classified into aerobic bacteria, anaerobic bacteria and fungus. A more comprehensive overview of the aerobic and anaerobic metabolic pathways of TNT microorganisms is presented, summarizing the relevant microorganisms. Finally, the development direction of waste TNT resourceful reuse based on chemical and biological transformation is prospected. Chemical transformation of TNT will go beyond the laboratory research stage, and green process research and safety will be the focus of this stage of research. Microbial transformation of TNT remains the focus of research, and combined with genetic engineering and modern molecular biology technology, it is expected to provide new solutions for deep reuse of waste TNT.

Key words: Disused TNT; reutilization; chemical transformation; biotransformation; research progress

CLC number: TJ55; X78

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022195

(责编:姜梅)