

روشی نوین جهت سنتز ۱،۳،۵-تری آمینو ۲،۴،۶-تری نیترو بنزن با استفاده از تری نیترو تولوئن به عنوان ماده اولیه

ید اله بیات^{۱*}، نفیسه سادات محمودی^۲، محمد علی ذرعی^۳، اعظم صمد بین^۴

۳ و ۲، ۱ - تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۴ - تهران - پژوهشگاه صنعت نفت

(تاریخ وصول: ۹۰/۱۲/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۳/۲۸)

چکیده

۵،۳،۱-تری آمینو-۲،۴،۶-تری نیترو بنزن (TATB) ماده منفجره‌ای است که دارای پایداری گرمایی بسیار بالا، حساسیت کم و دانسیته مناسب نسبت به سایر مواد منفجره متعارف مانند TNT می‌باشد. این خواص باعث شده که در سال‌های اخیر TATB برای استفاده در بعضی کاربردهای نظامی و غیر نظامی بسیار مورد توجه قرار گیرد. در این مقاله، یک روش جدید برای سنتز TATB با استفاده از ماده اولیه TNT ارائه شده است. هدف از ارائه این روش استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس بوده تا بتوان TATB را بدون نیاز به امکانات پیچیده و خاص و صرف هزینه بالا سنتز نمود. در این روش ابتدا TNT را توسط سدیم دی کرومات و سولفوریک اسید غلیظ اکسید کرده و تری نیترو بنزوئیک اسید با بهره ۶۰٪ سنتز گردید. سپس توسط حرارت آن را کربوکسیل زدایی کرده و تری نیترو بنزن با بهره ۶۸٪ سنتز شد. تری نیترو بنزن حاصل طی یک مرحله احیاء، با بهره ۷۵٪ تبدیل به تری آمینو بنزن شد. مرحله بعد نیترو دار کردن می‌باشد که برای این منظور، ابتدا گروه‌های آمینی توسط گروه‌های استیل محافظت شده و پس از قرار گرفتن سه گروه نیترو با استفاده از اسید سولفوریک و اسید نیتریک، گروه‌های محافظ با انجام هیدرولیز برداشته و TATB با بهره ۵۵٪ تهیه گردید.

واژه‌های کلیدی: TATB، احیای نیترو، محافظت گروه آمین، نیترو دار کردن، هیدرولیز آمید.

۱- مقدمه

کمتر می‌باشد.
۵،۳،۱-تری آمینو-۲،۴،۶-تری نیترو بنزن، اولین بار در سال ۱۸۸۸ توسط جکسون^۹ و وینگ^{۱۰} تهیه شد. بعضی از خواص فیزیکی، شیمیایی و انفجاری TATB در جدول (۱) آمده است [۴-۱].
در بسیاری از کاربردهای جدید، نیاز به مواد با شدت انفجار زیاد، حساسیت بسیار کم، پایداری حرارتی بسیار بالا و در نتیجه ایمنی بالا با

۵،۳،۱-تری آمینو-۲،۴،۶-تری نیترو بنزن (TATB)^۵ (شکل ۱)، یک ماده منفجره نوع دوم آروماتیک متقارن با حلقه بنزنی و گروه‌های NO₂ و NH₂ می‌باشد که به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی قوی پایداری ویژه‌ای نسبت به گرما، شوک و اصطکاک دارد. این ماده غیر حساس‌ترین ماده منفجره به‌شمار می‌آید که قدرت انفجاری آن از تری نیترو تولوئن^۶ بیشتر ولی از RDX^۸ و HMX^۷

* E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

7- Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine

8- 1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazacyclohexane

9- Jackson

10- Wing

۱- دانشیار

۳ و ۴ - کارشناس ارشد

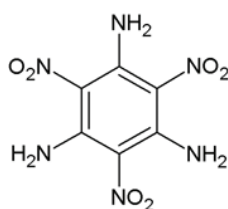
5- TATB

6- TNT

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده شامل تری نیترو تولوئن از صنایع شیمیایی پارچین، سدیم دی کرومات، سدیم بی کربنات، کلرید آهن III شش آبه، کربن اکتیو از شرکت Fluka، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، استیک اسید گلاسیال و استون از شرکت Merck و هیدرازین هیدرات، متانول، هیدروکلریک اسید، متا فنیل دی آمین، و استیک انیدرید از شرکت Aldrich تهیه شدند. تجهیزات مورد استفاده شامل لامپ UV با طول موج ۲۵۴ nm، دستگاه طیف سنج مادون قرمز Shimadzu 8400s و طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته Bruker DRX-500 Avance (NMR) با فرکانس ۱۳ MHz / ۵۰۰ برای رزونانس پروتون می باشد.



شکل ۱- ساختار ۵،۳،۱-تری آمینو-۶،۴،۲-تری نیتروبنزن (TATB) [۱]

جدول ۱- خواص فیزیکی، شیمیایی و انفجاری TATB.

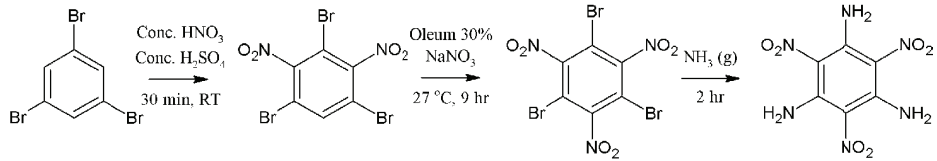
مقادیر	ویژگی
زرد	رنگ
۲۵۸/۱	وزن مولکولی (g/mol)
۳۵۰	دمای ذوب (°C)
۳۵۰	دمای تجزیه شدن (°C)
۳۸۴	دمای اشتعال (°C)
۱/۹۳	دانسیته کریستالی (g/cm ³)
-۵۹۷/۹	آنتالپی تشکیل (kJ/kg)
-۴۲۵	انرژی تشکیل (kJ/kg)
-۵۵/۸۰	اکسیژن بالانس (درصد)
۷۳۵۰	سرعت انفجار (m/s)
۵۰	حساسیت به ضربه (N)

حفظ کارایی مؤثر احساس می شود. در پاسخ به این نیاز، ماده منفجره TATB به دلیل دانسیته مناسب ($d = 1/93 \text{ g/cm}^3$)، قدرت متناسب، حساسیت بسیار کم به ضربه و دما و کارایی قابل ملاحظه اش جالب توجه می باشد. از کاربردهای نظامی TATB می توان به کاربرد در پیشراندهای با کارایی بالای توپخانه ای، بوستر انفجاری مقاوم به سوختن [۵]، ترکیبات PBX حاوی TATB [۶]، استفاده در ساخت مواد محافظ زره [۷] و سرجنگی موشک های هدایت شونده با سرعت بالا [۸] اشاره کرد. از انواع کاربردهای غیر نظامی TATB نیز می توان به استفاده از آن در حفاری چاه های عمیق نفت و به عنوان واکنشگر در ساخت اجزایی برای کریستال مایع آشکارسازهای کامپیوتر [۹]، برای تولید حد واسط بنزن هگزامین که در سنتز مولکول های هتروپولی سیکل های جدید نظیر ۱-۲،۹،۸،۵،۴،۱- هگزا آزا تری فنیل- هگزا آزتری فنیل (لیگاند پذیرنده الکترون قوی برای فلزات واسطه با ظرفیت پایین) و در تهیه نمک های آلی فرو مغناطیس اشاره نمود [۱۰].

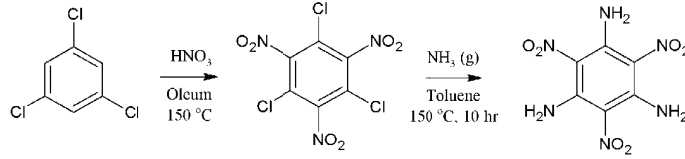
۱-۱- روش های سنتز TATB

همه روش های سنتز گزارش شده برای TATB تا به امروز، شامل نیترودار کردن مواد اولیه دارای گروه های ترک کننده ای است که به وسیله گروه های آمینو جایگزین می شوند. تمامی این روش ها به صورت شماتیک در شکل (۲) آمده است.

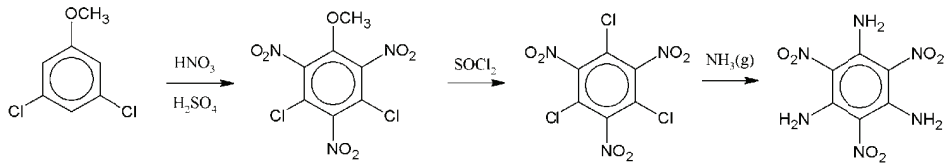
این روش ها به همراه مزایا و معایب آنها در جدول (۲) خلاصه شده است. در مورد روش ۶ در جدول (۲) لازم به توضیح است که در این روش مانند روش حاضر، از TNT به عنوان ماده اولیه جهت سنتز TATB استفاده شده است، ولی مراحل واکنش با روش حاضر متفاوت است. روش ۶ در سال ۱۹۸۲ توسط نیلسن و همکاران گزارش شده است. در این فرایند ابتدا در اثر احیای انتخابی TNT با گاز سولفید هیدروژن در دی اکسان، ۴- آمینو-۶،۲- دی نیترو بنزن همراه با ۶،۲- دی نیترو-۴- هیدروکسیل آمینو تولوئن تهیه شد. با تبلور مجدد مخلوط حاصل در متانول، ۴- آمینو-۶،۲- دی نیترو بنزن^۱ به صورت خالص به دست آمد. در اثر نیترودار کردن ADNBN در مخلوط اسید سولفوریک و اسید نیتریک و سپس آمیناسیون پنتا نیترو آنیلین حاصل، TATB تهیه گردید [۱۸]. در این مقاله یک روش جدید برای سنتز TATB ارائه می شود که شامل اکسایش TNT و کربوکسیل زدایی از آن، احیای گروه های نیترو، استیله کردن گروه های آمینو، نیتراسیون و در انتها هیدرولیز گروه های آمیدی می باشد.



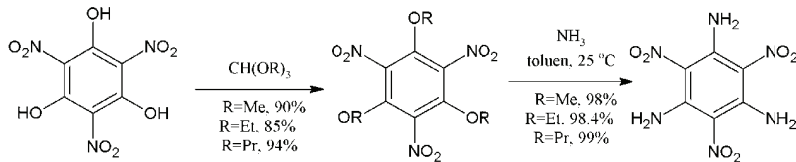
روش اول: با استفاده از ماده اولیه ۱،۳،۵-تری برموبنزن.



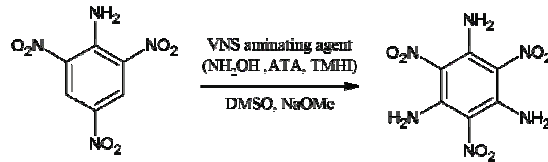
روش دوم: با استفاده از ماده اولیه ۱،۳،۵-تری کلرو بنزن.



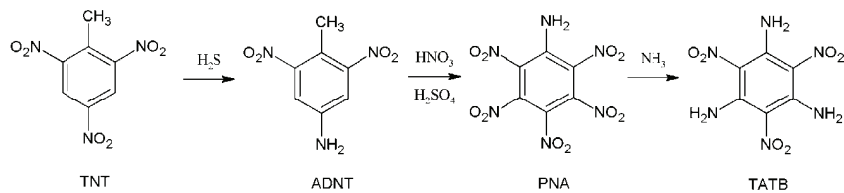
روش سوم: با استفاده از ماده اولیه ۳،۵-دی کلرو آنیسول.



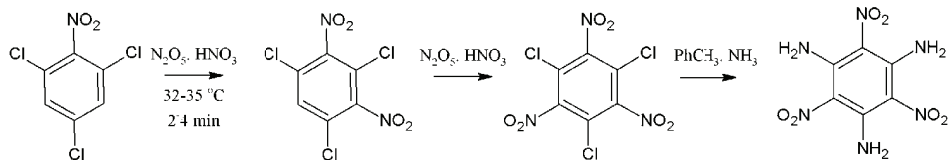
روش چهارم: با استفاده از ماده اولیه فلوروگلوکسینول.



روش پنجم: سنتز TATB با استفاده از ماده اولیه پیکرامید.



روش ششم: سنتز TATB با استفاده از ماده اولیه تری نیترو تولوئن.



روش هفتم: با استفاده از ماده اولیه ۱،۳،۵-تری کلرو-۲-نیترو بنزن و دی نیتروژن پنتوکسید.

شکل ۲- روش های مختلف سنتز TATB.

جدول ۲- روش های سنتز TATB به همراه ویژگی های آنها.

شماره روش	ماده اولیه	بازده	تعداد مراحل	مزایا	معایب	مرجع
۱	۵،۳،۱- تری برم بنزن	٪۷۶	۳	۱- مواد اولیه در دسترس	۱- دمای بالا در تهیه حد واسط تری برم تری نیترو بنزن	۱
۲	تری کلرو بنزن	٪۸۰	۲	۱- روش صنعتی تهیه TATB ۲- استفاده از واکنشگرهای در دسترس	۱- وجود ناخالصی کلرید آمونیوم در محصول و ناخالصی های کلردار ۲- دمای بالای مرحله نیتراسیون	۱۱
۳	۵،۳- دی کلرو آنیسول	٪۹۴	۲	۱- بازده بالا ۲- خلوص بالا	۱- هزینه بالای ماده اولیه ۲- عدم دسترسی آسان به ماده اولیه ۳- اندازه ذرات بسیار کوچک محصول	۱۲
۴	فلوروگلوکسینول	R=Me, ٪۸۸ R=Et, ٪۸۳ R=Pr, ٪۹۳	۲	۱- بازده بالای محصول ۲- احداث یک واحد نیمه صنعتی در آمریکا بر اساس این روش ۳- شرایط ملایم واکنش	هزینه بالای مواد اولیه	۱۳
۵	پیکرامید	٪۹۵	۱	۱- استفاده از مواد اولیه ارزان ۲- شرایط ملایم واکنش (دما و فشار محیط) ۳- بازده بالا	غیرقابل انجام در مقیاس صنعتی به دلیل خطرناک بودن مواد اولیه	۱۴ و ۱۵
۶	تری نیترو تولوئن در حضور H ₂ S	٪۶۴	۳	۱- در دسترس بودن ماده اولیه TNT در صنایع نظامی ۲- کاهش قیمت نهایی TATB	۱- سمیت بالای H ₂ S ۲- بازده پایین ۳- ایجاد آلودگی هوا	۱۶
۷	۵،۳،۱- تری کلرو- ۲- نیترو بنزن و دی نیتروژن پنتوکسید	کمتر از ٪۵۰	۳	تمیز بودن واکنش	بازده اندک واکنش	۱۷

واکنش به آرامی به ۲۰۰ گرم یخ خرد شده اضافه شد، سپس تری نیترو بنزوئیک اسید نامحلول توسط قیف خلأ فیلتر شد و به دقت با آب سرد شسته گردید تا نمک های کرومیوم آن در آب شود و رنگ سبز باقی نماند. سپس رسوبات سفید رنگ در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. محصول با بازده ۶۰٪ و نقطه ذوب ۲۲۶ درجه سانتی گراد به دست آمد.

۲-۳- سنتز ۵،۳،۱- تری نیترو بنزن با استفاده از ۶،۴،۲- تری نیترو بنزوئیک اسید (کربوکسیل زدایی)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۲ گرم (۰/۰۰۷ مول) ۶،۴،۲- تری نیترو بنزوئیک اسید با ۱۷ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شده و تا دمای ۳۵ درجه سلسیوس حرارت داده و هم زده شد. سپس محلول سود ۱۵٪ قطره قطره به آن اضافه گردید تا جایی که رنگ قرمز کم رنگ حاصل شود. پس از مشاهده رنگ قرمز چند قطره استیک اسید

۲-۲- سنتز ۶،۴،۲- تری نیترو بنزوئیک اسید از ۶،۴،۲- تری نیترو تولوئن (TNT)

در یک ظرف دو جداره یک لیتری متصل به حمام سیرکولاتور و مجهز به همزن مکانیکی، ۴۰۰ میلی لیتر (۷/۵۱ مول) اسید سولفوریک غلیظ ریخته شد. ضمن هم زدن، ۲۰ گرم (۰/۰۸ مول) TNT به تدریج به ظرف اضافه شد و تا انحلال کامل TNT، هم زدن ادامه یافت. سپس ۳۰ گرم (۰/۱۱ مول) سدیم دی کرومات (Na₂Cr₂O₇) به تدریج اضافه شد تا زمانی که دمای مخلوط واکنش به ۴۰ درجه سلسیوس برسد. در این لحظه حمام سیرکولاتور را روشن کرده تا آب سرد به درون ظرف دو جداره وارد شود و مابقی سدیم دی کرومات به تدریج به مخلوط واکنش اضافه گردید. دما بین ۵۵-۴۵ درجه سلسیوس کنترل شد. افزودن سدیم دی کرومات ۲ ساعت به طول انجامید. وقتی تمام سدیم دی کرومات اضافه شد، مخلوط که بسیار غلیظ و سبز رنگ شده بود به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۵-۴۵ درجه سلسیوس هم زده شد. مخلوط

لیتر استون داغ و همزن مغناطیسی ریخته شده و به مدت نیم ساعت هم زده شد. سپس توسط کاغذ صافی رسوبات باقی مانده (سدیم کلرید) جدا می‌شوند و محلول زیر صافی توسط تبخیر کننده تحت خلأ تغلیظ گردید. در نهایت ۰/۲۳ گرم کریستال‌های سیاه رنگ ۵،۳،۱-تری آمینو بنزن خالص با بازده ۸۸٪ حاصل می‌شود. طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در حلال DMSO دوتریم دار بدین صورت است: $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 4.3 (6\text{H}, \text{NH}_2), 5.1 (3\text{H}, \text{Ar})$ ppm.

۲-۵- سنتز ۳،۱-دی استامیدو بنزن از متا فنیلن دی آمین

ابتدا به یک بالن ۲۵ میلی لیتری محتوی ۲ گرم (۰/۱۸ مول) متا فنیلن دی آمین و مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۵/۶۹ گرم (۰/۰۵ مول) استیک انیدرید به صورت قطره قطره اضافه گردید. دما شروع به افزایش می‌کند که توسط حمام آب سرد زیر ۵۰ درجه سلسیوس نگه داشته شد. پس از اتمام افزایش استیک انیدرید، ۳/۸۴ گرم آب قطره قطره همراه با هم زدن به مخلوط واکنش اضافه گردید. در این هنگام مخلوط واکنش به رنگ بنفش کم‌رنگ درمی‌آید. پس از اتمام افزایش آب، مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای محیط هم زده می‌شود تا اینکه رسوبات دی استانیلید پدیدار شوند. این رسوبات فیلتر گردیده و با آب شسته می‌شوند. در نهایت ۱/۸۰ گرم متا دی استانیلید با بازده ۸۵٪ و نقطه ذوب ۱۹۰/۶ درجه سلسیوس به دست آمد.

۲-۶- سنتز ۵،۳،۱-تری استامیدو بنزن از ۵،۳،۱-تری آمینو بنزن

ابتدا به یک بالن ۲۵ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی و محتوی ۱ گرم تری آمینو بنزن، قطره قطره ۵/۵ گرم استیک انیدرید اضافه گردید. دما در زیر ۸۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. بعد از اتمام استیک انیدرید مخلوط واکنش به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد. TLC نشان می‌دهد که محصول جدید تشکیل شده است. سپس قطره قطره ۷ میلی لیتر آب به آن اضافه شد تا رسوبات قهوه‌ای رنگی ظاهر شوند. این رسوبات به مدت ۰/۵ ساعت دیگر در دمای محیط هم زده و سپس فیلتر و خشک گردید. در نهایت ۱/۵۱ گرم محصول با بازده ۷۵٪ حاصل شد. طیف FT-IR ۵،۳،۱-تری استامیدو بنزن به صورت قرص KBr و همچنین طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در حلال DMSO دوتریم دار بدین صورت است: FT-IR (KBr) $\nu = 3200, 3101, 2963, 1673, 1532 \text{ cm}^{-1}$ $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 10.4 (3\text{H}, \text{NH}), 8.2 (3\text{H}), 2.08 (9\text{H}, \text{CH}_3)$ ppm.

۲-۷- سنتز ۵،۳،۱-تری استامیدو-۶،۴،۲-تری نیترو بنزن از ۵،۳،۱-تری استامیدو بنزن با استفاده از سولفوریک اسید و نیتریک اسید غلیظ

به یک بالن مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه و ضمن هم زدن بالن در حمام یخ قرار داده

گلاسیال به آن اضافه شده تا رنگ محلول به حالت اولیه برگردد. سپس این محلول با کیف خلأ فیلتر شده تا TNT‌های واکنش نکرده جدا شوند. مایع زیر صافی به بالن محتوی هم زن منتقل گشته و حدود ۰/۵ گرم استیک اسید گلاسیال به آن اضافه شده و سپس یک مبرد روی آن قرار داده شده و تا دمای بالای ۱۰۰ درجه سلسیوس رفلاکس گردید. بعد از مدتی آزاد شدن گاز CO_2 شروع می‌گردد که به وسیله قرار دادن کاغذ لیتموس در بالای مبرد مشخص می‌شود. تری نیتروبنزن به صورت لایه کف‌دار کرمی رنگ روی مایع سطح شناور می‌شود. حرارت دادن ۱/۵ ساعت دیگر ادامه یافت تا آزاد شدن گاز CO_2 متوقف شد. سپس مخلوط واکنش به تدریج سرد شده و فیلتر گشته و چندین بار با آب سرد شستشو گردید و در حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. در نهایت ۱/۱۵ گرم بلورهای کرم رنگ تری نیترو بنزن با بازده ۶۸٪ به دست آمد. نقطه ذوب این محصول ۱۳۱-۱۳۰ درجه سلسیوس می‌باشد. طیف FT-IR ۵،۳،۱-تری نیترو بنزن به صورت قرص KBr و همچنین طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در حلال استون دوتریم دار بدین صورت است

FT-IR (KBr) $\nu = 3107, 1623, 1544, 1345 \text{ cm}^{-1}$ $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 9.33(3\text{H})$ ppm.

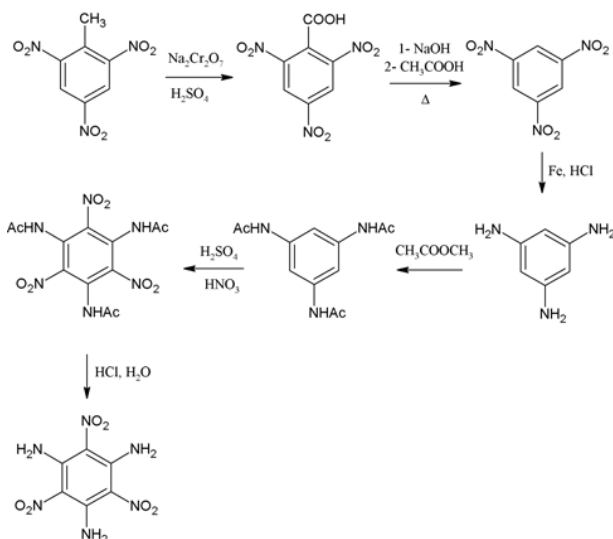
۲-۴- سنتز ۵،۳،۱-تری آمینو بنزن از تری نیترو بنزن با استفاده از پودر آهن و هیدروکلریک اسید

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۳۵ میلی لیتر HCl غلیظ ریخته و ۲/۵ گرم ۵،۳،۱-تری نیترو بنزن همراه با هم‌زدن به آرامی به آن اضافه کرد. رنگ مخلوط واکنش از کرمی رنگ به نارنجی تغییر پیدا کرد. سپس مقدار کمی پودر آهن به آن اضافه شده و دما به ۶۰ درجه سلسیوس رسانده شد و مخلوط واکنش در این دما رفلاکس گردید. باقیمانده آهن از بالای مبرد به بالن اضافه شد. در مجموع ۸/۵ گرم پودر آهن برای احیاء استفاده شده و این مقدار در طی ۲ ساعت اضافه شد. بعد از اتمام افزایش آهن دمای مخلوط به ۷۵-۷۰ درجه سلسیوس رسانده شده و به مدت ۲۰ دقیقه دیگر رفلاکس گردید. سپس مخلوط واکنش فیلتر گردیده و مایع زیر صافی که سبز رنگ می‌باشد در حمام یخ قرار داده شده تا بلورهای تری آمینو بنزن تری هیدروکلراید تشکیل شوند. این بلورها صاف شده و با اتانول شستشو داده شد. وزن بلورهای کرم رنگ تری آمینو بنزن هیدروکلراید ۲/۰۴ گرم و بهره واکنش ۷۵٪ می‌باشد. طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در حلال DMSO دوتریم دار بدین صورت است:

$^1\text{H-NMR}$, $\delta = 8 (9\text{H}, \text{NH}_3^+), 6.5 (3\text{H}, \text{Ar})$ ppm.

حال برای تبدیل تری آمینو بنزن هیدروکلراید به تری آمینو بنزن، ابتدا ۱۰ میلی لیتر محلول سدیم کربنات ۵۰٪ تهیه شده سپس ۰/۵ گرم تری آمینو بنزن هیدروکلراید درون این محلول ریخته و در دمای محیط هم زده شد تا رسوباتی شامل سدیم کلرید و تری آمینو بنزن حاصل شود. این رسوبات صاف شده و درون بشری حاوی ۲۰ میلی

مناسب و مقرون به صرفه خواهد بود. همان طور که توضیح داده شد این روش جدید دارای ۶ مرحله بوده و هیچکدام از مراحل نیاز به خالص سازی نداشته و محصول به دست آمده از هر یک از مراحل، به صورت خالص از محیط واکنش جدا می گردند. با استفاده از آنالیزهای انجام شده IR و NMR بر روی این محصول، و تطابق این داده ها با داده های موجود در مراجع مشخص شد که TATB حاصل کاملاً خالص بوده و نیاز به انجام مراحل خالص سازی ندارد. شمای کلی مراحل سنتز TATB توسط این روش به صورت شکل ۳ می باشد:



شکل ۳- شمای کلی مراحل سنتز TATB.

در مرحله کربوکسیل زدایی، به دلیل امکان وجود مقداری TNT واکنش نداده از مرحله اکسایش درون محصول، ابتدا با افزودن محلول هیدروکسید سدیم به مخلوط واکنش، تری نیترو بنزوئیک اسید نامحلول در آب، به نمک سدیم آن که محلول در آب است تبدیل می شود. بنابراین می توان TNT های واکنش نداده که به صورت نامحلول در آب می باشند را توسط قیف خلأ فیلتر کرده و ادامه واکنش را بر روی محلول زیر صافی که عاری از TNT می باشد، انجام داد. بر طبق طیف FT-IR گرفته شده از این محصول که در بخش ۲-۳ ذکر شد، پیک در ناحیه 1544 و 1345 cm^{-1} مربوط به گروه NO_2 می باشد. همچنین در طیف $^1\text{H-NMR}$ ، پیک در ناحیه $9/33$ ppm مربوط به هیدروژن های معادل حلقه بنزن می باشد.

در احیای گروه نیترو به گروه آمینو، روش های مختلفی آزمایش شد که مناسب ترین روش، از نظر دسترسی به مواد و امکانات موجود و همچنین بازده و خلوص محصول، استفاده از پودر آهن و هیدروکلریک اسید می باشد. در این روش تأثیر دو عامل بر میزان بازده محصول مورد بررسی قرار گرفت که یکی، میزان پودر آهن مصرفی و دیگری، میزان هیدروکلریک اسید مصرفی می باشد. نتایج این بررسی ها بدین شرح می باشد:

شد. سپس قطره قطره ۲ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ به آن افزوده گردید. سپس به آهستگی مقدار ۱ گرم ۵،۳،۱-تری استامیدو بنزن به مخلوط فوق اضافه شد و پس از چند دقیقه بالن از حمام یخ بیرون آورده شد و در دمای محیط هم زدن ادامه می یابد. پس از گذشت نیم ساعت واکنش کامل شده و مخلوط واکنش بر روی آب و یخ خرد شده، ریخته شد. رسوبات زرد رنگ محصول تشکیل گشته که توسط قیف خلأ فیلتر و پس از خشک شدن مقدار 0.92 گرم محصول با بازده 60% حاصل گردید. طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در حلال DMSO دوتریم دار بدین صورت می باشد:

$^1\text{H-NMR}$, $\delta = 10.7$ (3H,NH), 2(9H,CH₃) ppm.

۸-۲- سنتز ۵،۳،۱-تری آمینو-۶،۴،۲-تری نیترو بنزن (TATB) توسط هیدرولیز ۵،۳،۱-تری استامیدو-۶،۴،۲-تری نیترو بنزن

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی مقدار ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ و ۲ میلی لیتر آب ریخته و بالن تا دمای ۷۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس ۱ گرم از ۵،۳،۱-تری استامیدو-۶،۴،۲-تری نیترو بنزن به بالن اضافه شده و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت رفلکس گردید. سپس مخلوط واکنش تا دمای ۵۰ درجه سلسیوس سرد و pH آن با افزودن محلول سدیم بی کربنات 20% خنثی شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد و ۱۰ میلی لیتر آب به آن اضافه شده و به مدت ۱ ساعت دیگر هم زده شد. سپس رسوبات حاصله فیلتر و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک گردیدند. در نهایت 0.3 گرم TATB با بازده 68% به دست آمد. طیف FT-IR محصول TATB به صورت قرص KBr و همچنین طیف $^1\text{H-NMR}$ این ترکیب در حلال DMSO دوتریم دار بدین صورت می باشد:
FT-IR (KBr) $\nu = 3325, 3225, 1610, 1560, 1450, 1335, 1225, 1180, 1035, 780, 730, 700$ cm^{-1}
 $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 3.45$ (6H,NH₂) ppm.

۳- نتایج و بحث

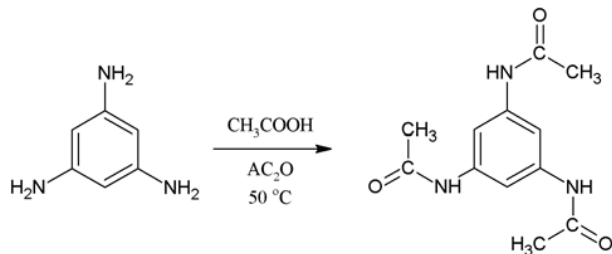
از بین روش های ارائه شده برای سنتز TATB، با توجه به مقرون به صرفه بودن مواد اولیه، سهولت، خلوص محصول و دسترسی به مواد اولیه، روش استفاده از ماده اولیه TNT به عنوان روش سنتز TATB انتخاب گردید. از آنجایی که TNT ماده ای ارزان قیمت بوده و در صنایع نظامی کشور ما به وفور یافت می شود، استفاده از این ماده به عنوان ماده اولیه تا حد زیادی می تواند باعث صرفه جویی در هزینه ها و کاهش قیمت تمام شده محصول TATB شود. همچنین تمامی مواد استفاده شده در این روش در دسترس بوده و این روش نیاز به تجهیزات خاص و گران قیمت ندارد. در این روش TATB با بهره کلی 8% سنتز گردید. استفاده از TNT به شرطی که از معرف های جدید استفاده شود و بهینه سازی های لازم بر روی آنها صورت پذیرد، به نظر در کشور ما روشی

آمینو بنزن بوده و در آزمایشگاه نیز به وفور موجود می‌باشد. روش کار این آزمایش در بخش ۲-۵ توضیح داده شد. بر اساس این روش، تری آمینو بنزن استیله گردید که در بخش ۲-۶ نیز روش این واکنش توضیح داده شد.

جدول ۳- نتایج احیاء گروه نیترو به آمین توسط واکنشگرهای متفاوت.

واکنشگر	زمان واکنش (ساعت)	دمای واکنش (°C)	بازده (%)
پودر آهن و هیدروکلریک اسید	۲	۶۵	۷۰
گرانول قلع و هیدروکلریک اسید	۱	۵۰	۳۶
هیدرازینیوم منو فرمات	۰/۵	۲۵	۰
هیدرازین هیدرات و کلرید آهن III شش آبه	۷	۷۰	۵۵

برای انجام واکنش نیترو دار کردن بر روی تری آمینو بنزن، ابتدا باید گروه‌های آمینی محافظت شوند. در غیر این صورت گروه‌های NO₂ روی NH₂ قرار می‌گیرند. برای این منظور از مخلوط استیک اسید و استیک انیدرید استفاده شده است. واکنش کلی استیله شدن ۵،۳،۱- تری آمینو بنزن در شکل (۵) آورده شده است:



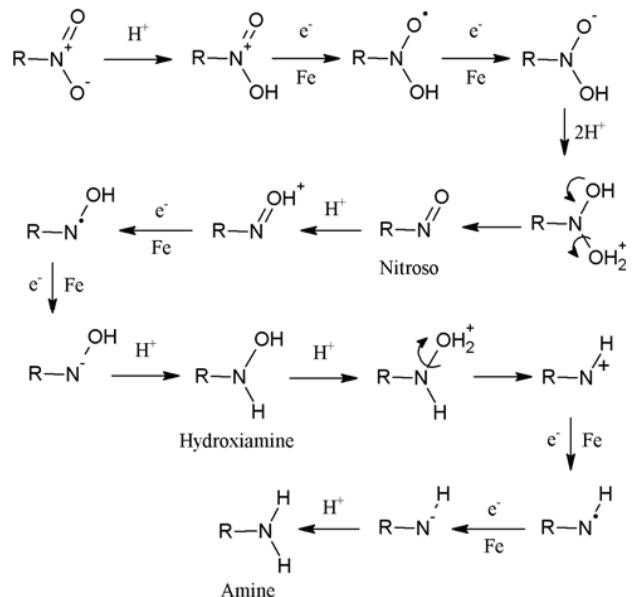
شکل ۵- واکنش کلی سنتز ۵،۳،۱-تری استامیدو بنزن از ۵،۳،۱-تری آمینو بنزن.

بر اساس طیف FT-IR گرفته شده از این محصول، پیک در ناحیه 3200 cm^{-1} مربوط به گروه NH آمید و پیک در ناحیه 1673 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل می‌باشد.

مکانیسم این واکنش از نوع جانشینی الکتروفیلی است که در آن از برهمکنش سولفوریک اسید و نیتریک اسید، یون نیترونیوم NO₂⁺ آزاد شده و الکترون‌های موجود در حلقه بنزن به این کاتیون حمله می‌کند و ساختار آروماتیک حلقه از بین رفته و ناپایدار می‌شود. در نهایت برای رسیدن به پایداری با از دست دادن هیدروژن حلقه دوباره آروماتیک می‌شود.

گروه‌های NHCOCH₃ فعال کننده بوده و به دلیل اینکه به صورت متقارن روی حلقه بنزن قرار گرفته‌اند، گروه‌های NO₂ تنها یک موقعیت

با افزایش مقدار مول آهن مصرفی بازده محصول افزایش پیدا می‌کند. بر طبق آزمایشات انجام شده، با مصرف ۰/۰۸ مول پودر آهن بازده محصول ۵۹٪، با مصرف ۰/۱۵ مول پودر آهن، بازده ۷۵٪ و با مصرف ۰/۱۷ مول پودر آهن بازده محصول ۷۶٪ می‌باشد. (نسبت مولی تری نیترو بنزن به پودر آهن به ترتیب ۰/۱۲، ۰/۰۶، ۰/۰۵ می‌باشد). همچنین با افزایش مقدار مول هیدروکلریک اسید مصرفی نیز بازده محصول افزایش پیدا می‌کند که بر این اساس با مصرف مقادیر ۱/۲۳، ۰/۹۵، ۰/۶۸ مول هیدروکلریک اسید، بازده محصول به ترتیب ۷۵٪، ۷۵٪ و ۶۸٪ می‌باشد. (نسبت مولی تری نیترو بنزن به هیدروکلریک اسید به ترتیب ۰/۰۸، ۰/۰۱، ۰/۰۲ می‌باشد). همچنین مکانیسم این واکنش نیز در شکل (۴) آمده است.



شکل ۴- مکانیسم احیاء توسط پودر آهن و هیدروکلریک اسید [۱۹].

در این روش ابتدا تری نیترو بنزن به تری آمینو بنزن هیدروکلراید احیاء می‌شود. براساس طیف ¹H-NMR گرفته شده از این ترکیب در حلال DMSO دوتریم دار، که در بخش ۲-۴ ذکر شد، پیک در ناحیه ۶/۵ ppm مربوط به سه هیدروژن حلقه بنزن و پیک در ناحیه ۸ ppm مربوط به گروه NH₃⁺ می‌باشد.

برای احیاء گروه‌های نیترو به آمین، از روش‌های دیگری نیز استفاده شده است که نتایج تمامی روش‌ها در جدول (۳) آمده است. ولی از نظر بازده و خلوص محصول، بهترین روش در میان روش‌های انجام گرفته، استفاده از پودر آهن و هیدروکلریک اسید می‌باشد.

در این مرحله به دلیل موجود نبودن منابع علمی جهت استیله کردن تری آمینو بنزن و همچنین مقدار کم این ماده، واکنش استیله کردن ابتدا بر روی متا فنیلن دی آمین انجام شد. زیرا این ترکیب دارای دو گروه آمین در موقعیت متا بوده و از لحاظ ساختاری بسیار شبیه‌تری

۴- نتیجه گیری

۵،۳،۱-تری آمینو-۶،۴،۲-تری نیتروبنزن به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی قوی، پایداری ویژه‌ای نسبت به گرما، شوک و اصطکاک دارد. این خواص باعث شده که در سال‌های اخیر TATB برای استفاده در بعضی کاربردهای نظامی و غیر نظامی بسیار مورد توجه قرار گیرد. در این مقاله، یک روش جدید برای سنتز TATB با استفاده از ماده اولیه TNT ارائه شده است. تمام مواد استفاده شده در این روش ارزان و در دسترس بوده و بر خلاف سایر روش‌ها نیاز به شرایط سخت از جمله فشار و دمای بالا ندارد و می‌توان TATB را بدون نیاز به امکانات پیچیده و خاص و صرف هزینه بالا سنتز نمود. در این روش ابتدا TNT را توسط سدیم دی کرومات و سولفوریک اسید غلیظ اکسید کرده و تری نیترو بنزوئیک اسید با بهره ۶۰٪ سنتز گردید. سپس توسط حرارت آن را کربوکسیل زدایی کرده و تری نیترو بنزن با بهره ۶۸٪ سنتز شد. تری نیترو بنزن حاصل طی یک مرحله احیاء، با بهره ۷۵٪ تبدیل به تری آمینو بنزن شد. مرحله بعد نیترو دار کردن می‌باشد که برای این منظور، ابتدا گروه‌های آمینی توسط گروه‌های استیل محافظت شده و پس از قرار گرفتن سه گروه نیترو با استفاده از اسید سولفوریک و اسید نیتریک، گروه‌های محافظ با انجام هیدرولیز برداشته و TATB با بهره ۵۵٪ تهیه گردید.

مراجع

- [1] Jackson, C. L.; Wing, J. F. "Tribromotrinitrobenzol"; Amer. Chem. J. 1888, 10, 283.
- [2] Sikder, A. K.; Sikder, N. "A Review of Advanced High Performance Insensitive and Thermally Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications"; J. Hazard. Mater. 2004, A112, 1-15.
- [3] Bailway, A.; Bellerby, J. M.; Kiwloch, S. A. "The Identification of Bonding Agents for TATB/HTPB Polymer Bonded Explosives"; Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1992, A339, 321.
- [4] Agrawal, J. P. "Some New High Energy Materials and their Formulations for Specialized Applications"; Propell. Explos. Pyrotech. 2005, 30, 316-328.
- [5] Voreck, W. E.; Brooks, J. E.; Eberhard, J. R.; Rezaie, H. A. "Shaped Charge for a Perforating Gun Having a Main Body of Explosive Including TATB and a Sensitive Primer"; US Patent 5,597,974, 1997.
- [6] Campbell, R. B. "Use of Shaped Charge Explosives in The Manufacture of X-Ray Tube Targets"; US Patent 6,021,174, 2000.
- [7] Ott, D. G.; Benziger, T. M. "Preparation of 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene from 3,5-Dichloranisole"; US Patent 4,952,733, 1990.
- [8] Dodratz, B. M. "Insensitive High Explosive Triaminotrinitrobenzene (TATB): Development and Characterization"; Los Alamos National Laboratory Report LA-13014-H, 1995.
- [9] Roger, D. Z. "Improved Synthesis of 1,4,5,8,9,12-Hexa azatriphenylene"; J. Org. Chem. 1986, 51, 3904.

برای قرار گرفتن دارند و هیچ رقابتی بین موقعیت‌های ارتو و پارا وجود ندارد، زیرا موقعیت ارتو یک گروه، موقعیت پارای گروه دیگر می‌شود. بنابراین گروه NO₂ موقعیت‌های خالی حلقه بنزن را پرمی کند. برای نیترو دار کردن نیز مانند مرحله محافظت گروه‌های آمین، ابتدا واکنش مشابه بر روی ۳،۱-دی استانیلید انجام شد تا روش مناسب جهت نیترو دار کردن ۵،۳،۱-تری استانیلید به دست آید. برای این منظور از واکنشگرهای مختلفی استفاده شد که نتایج آن در جدول (۴) آمده است.

جدول ۴- نتایج نیترودار کردن دی استانیلید.

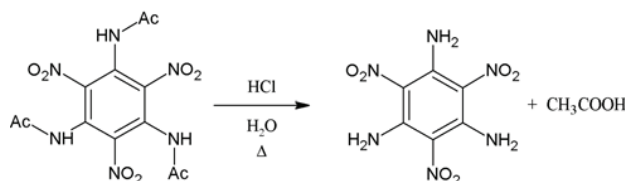
واکنشگر	زمان واکنش	بازده (%)	نتیجه
سولفوریک اسید دود کننده و نیتریک اسید ۷۰٪	۱/۵ ساعت	۰	عدم تشکیل رسوب
نیتریک اسید ۷۰٪ و استیک انیدرید	۲ ساعت	۵۰	یک گروه نیترو روی حلقه بنزن
اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ	۱ ساعت	۷۹	سه گروه نیترو روی حلقه بنزن

همچنین نتایج طیف ¹H-NMR دو محصول تشکیل شده منو نیترو و تری نیترو در حلال DMSO بدین صورت می‌باشد:

¹H-NMR, δ = 10.1 (2H,NH), 8.6, 8.2, 7.7 (3H, benzene), 2.3 (6H,CH₃) ppm. محصول منو نیترو:

¹H-NMR, δ = 10.3 (2H,NH), 8.2(1H, benzene), 2 (6H,CH₃) ppm. محصول تری نیترو:

بر اساس اطلاعات موجود در جدول (۴) و نتایج طیف‌سنجی به دست آمده، روش مناسب جهت نیتراسیون تری استامیدو بنزن، روش استفاده از نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ می‌باشد. شمای کلی واکنش هیدرولیز تری استامید در شکل (۶) آمده است:



شکل ۶- شمای کلی واکنش هیدرولیز ۵،۳،۱-تری استامیدو-۶،۴،۲-تری نیترو بنزن.

بر اساس طیف FT-IR گرفته شده از TATB که در بخش ۲-۸ ذکر شد، پیک‌های ۳۳۲۵ و ۳۳۲۵ cm⁻¹ در طیف فروسرخ مربوط به گروه‌های NH₂ و پیک‌های ۱۵۶۰ و ۱۳۳۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های NO₂ می‌باشد.

- [16] Mitchell, A. R. "Advances in the Chemical Conversion of Surplus Energetic Materials to Higher Value Products"; *Thermochem. Acta* 2002, 384, 205-217.
- [17] Moodie, R. B.; Stephens, R. J. "Electrophilic Aromatic Substitution. Part 33. Kinetics and Products of Aromatic Nitrations in Solutions of Dinitrogen Pentoxide in Nitric Acid"; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* . 1987, 1059.
- [18] Nielsen, A. T.; Atkins, R. L.; Norris, W. P. "Oxidation of Poly(nitro) anilines to Poly(nitro)-benzenes. Synthesis of Hexanitrobenzene and Pentanitrobenzene"; *J. Org. Chem.* 1979, 44, 1181.
- [19] Cartolano, A. R.; Vedage, G. A. "Amines by Reduction"; In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 5th Ed. Wiley-Interscience: New York; Vol 2, pp 476-497, 2004
- [10] Breslow, R.; Maslak, P.; Thomaidis, J. S. "Synthesis of the Hexaaminobenzene Derivative Hexaazaoctadecahydrocoronene (HOC) and Related Cations"; *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6453.
- [11] Benziger, T. M. "Manufacture Of Triaminotrinitrobenzen"; *Ann. Conf. Chem. & Mech. Tech. of Prop. and Exp.* 1981,1-15.
- [12] Ott, R. G.; Benzinger, T. M. "Preparation of 1,3,5-Triamino-2,4,6-Trinitrobenzene from 3,5-Dichloroanisole"; *J. Energ. Mater.* 1987, 5, 343-354.
- [13] Bellamy, A. J.; Ward, S. J.; Golding, P. "A New Synthetic Route to 1,3,5-Triamino- 2,4,6-Trinitrobenzene (TATB)"; *Propellant, Explos., Pyrotech.* 2002, 27, 49-58.
- [14] 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"; *US Patent* 6,069,277, 2000.
- [15] Mitchell, A. R.; Pagoria, P. F.; Schmidt, R. D. "A new Synthesis of TATB Using Inexpensive Starting Materials and Mild Reaction Conditions"; *27th International Annual Conf. ICT, Karlsruhe, Germany.* 1996, 25-28.

