

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.04.004

## 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物硝化反应研究\*

周心龙 刘祖亮 成 健 赵晓锋

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 研究了 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在硝硫混酸和发烟硝酸/酸性离子液体中的硝化反应。在混酸硝化体系中,考察了混酸硝化剂类型对产物 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)收率和纯度的影响。在发烟硝酸/N,N,N-三甲基-N-丙磺酸基-硫酸氢铵(TMPHSO<sub>4</sub>)硝化体系中,考察了在酸性离子液体催化条件下酸性离子液体使用量、硝解反应温度、酸性离子液体重复使用次数对 LLM-105 收率和纯度的影响。结果表明:混酸硝化体系中,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的最佳硝化剂为 KNO<sub>3</sub> 和质量分数 20% 发烟硫酸,LLM-105 的收率为 72.5%,质量分数为 98.6%。发烟硝酸/酸性离子液体硝化体系中,最佳反应条件为:TMPHSO<sub>4</sub> 与 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的物质的量的比为 0.05:1.00,硝解温度为 75℃,LLM-105 收率为 64.8%,质量分数为 98.5%,TMPHSO<sub>4</sub> 经回收可重复使用 3 次。相对而言,以发烟硝酸/TMPHSO<sub>4</sub> 为硝化剂合成 LLM-105 更具优势。用 <sup>1</sup>H NMR、IR 和 MS 对 LLM-105 的结构进行了表征。

[关键词] 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物;2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物;酸性离子液体;硝化;催化

[分类号] O643.3;TQ564.4

### 引言

LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物)是近年来高能钝感炸药的典型代表<sup>[1-3]</sup>,它的能量相比 TATB 提高了 20% 左右,感度相当于 TNT,耐热性能相当于 HNS,是一种综合性能优越的高能钝感炸药,可应用于钝感传爆药、不敏感弹药战斗部等,在钝感弹药系统具有广阔的应用前景。

LLM-105 最初<sup>[4-6]</sup>的合成工艺以 2,6-二氯吡嗪为原料,经甲氧化、硝化、胺化和氧化 4 步反应得到。该路线存在以下缺陷:

1) 原料价格较高,反应步骤长,目标产物总收率低,LLM-105 原料总成本偏高;

2) 三氟乙酸的毒性大,腐蚀性强,对试验人员的健康危害很大,对反应设备也有较高的要求;

3) 氧化反应过程中 LLM-105 颗粒可能包覆部分三氟乙酸,这对 LLM-105 的性能将产生负面的影响;

4) 2,6-二氨基-3,5-二氨基吡嗪硝基氧化过程为固液两相反应,2,6-二氨基-3,5-二氨基吡嗪在三氟乙酸中溶解度小,较难反应完全,未经重结晶的 LLM-105 样品纯度一般低于 98%。以上缺陷使得现有工艺得到的 LLM-105 成本偏高,LLM-105 的应

用受到一定程度的限制。

酸性离子液体作为高效催化剂,应用于有机单元反应是近年来国内外研究的热点课题,这类催化剂具有催化活性高、环境友好和可重复使用的优点。目前,国内外已有大量文献报道酸性离子液体应用于甲苯等化合物的硝化反应<sup>[7-9]</sup>。酸性离子液体作为酸性催化剂应用于稀硝酸的硝化反应,国内外已有大量文献报道<sup>[10-14]</sup>。

本文将发烟硝酸和酸性离子液体的优势相结合,研究了以发烟硝酸为硝化剂,N,N,N-三甲基-N-丙磺酸基-硫酸氢铵(TMPHSO<sub>4</sub>)为催化剂的酸性离子液体,硝化 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物制备 LLM-105 的新的合成路线。此外,本文也进一步研究了 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在混酸硝化体系中的硝化反应(图 1),考察了硝硫混酸硝化剂类型、酸性离子液体催化条件下酸性离子液体使用量、硝解反应温度和酸性离子液体重复使用次数对 LLM-105 收率和纯度的影响。

### 1 试验部分

#### 1.1 试剂和仪器

2,6-二氨基吡嗪根据文献<sup>[15]</sup>制备;发烟硝酸,分析纯;乙醚,分析纯;1,3-丙烷磺内酯,分析纯;甲

\* 收稿日期:2013-10-08

作者简介:周心龙(1980~),男,博士研究生,研究方向:低易损混合炸药。E-mail:64259695@qq.com

通信作者:刘祖亮(1951~),男,研究员,博导,研究方向:化学工艺和含能材料合成和配方。E-mail:liuzl@njut.edu.cn

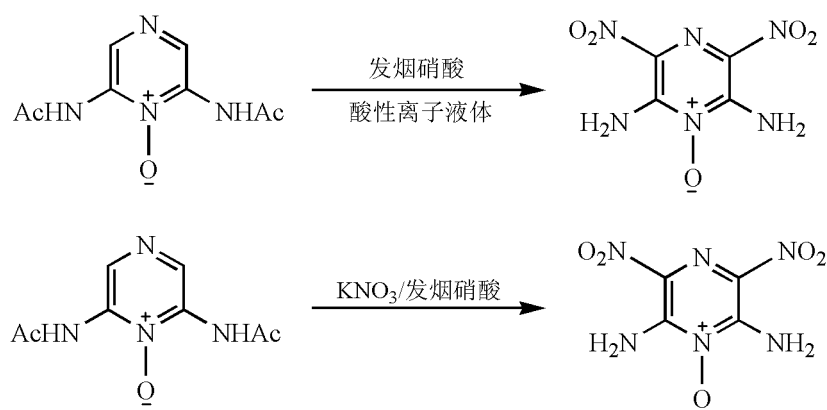


图1 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在两种硝化体系中的硝化反应

Fig. 1 Nitration reaction of 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide in two nitration systems

苯,生物纯;三甲胺,分析纯;无水乙醇,工业级。

Bruker DRX 300 (300 MHz) 核磁共振光谱仪; FL2000 高效液相色谱仪; Nicolet 红外光谱仪 (KBr); Finnigan Tsq Quantum Ultra Am (Thermal, USA) 液质联用光谱仪; Mel-Temp 熔点仪; LLM-105 纯度测试条件为 C18 柱; 流动相甲醇: 水 = 9 : 1; 吸收波长: 294 nm。

### 1.2 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的制备

向 500 mL 三口瓶中依次加入 100 g (0.98 mol) 乙酸酐, 22 g (0.2 mol) 2,6-二氨基吡嗪, 升温至 60 °C, 保温反应 3.5 h。反应结束冷却体系温度至 5 ~ 10 °C, 于 30 min 内滴加 88 mL (0.77 mol) 质量分数 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。反应过程中控制混合物温度不高于 10 °C, 反应结束控制混合物温度为 25 °C 左右, 反应 2 h, 再升温至 85 °C, 继续搅拌, 反应 5 h。反应结束将混合物温度冷却至室温, 加入硫代硫酸钠除去未反应 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 减压蒸出大部分溶剂, 剩余物用二氯甲烷萃取 4 次 (180 mL × 4), 合并萃取物, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 除水, 减压蒸馏得红棕色 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物粗品 39.48 g, 收率 94%。

m. p. 224 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 10.58 (s, 2H, NH), 9.09 (s, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>), 2.50 (s, 6H, H<sub>CH<sub>3</sub></sub>); IR (KBr) ν: 3278、3227、1698、1584、1515、1382、1289、1239、1157、832、734、521 cm<sup>-1</sup>; MS m/z: 211 (M<sup>+</sup>, 40), 169 (90), 152 (10), 127 (40)。

### 1.3 TMPSHSO<sub>4</sub> 的制备

向 100 mL 三口烧瓶中依次加入 50 mL 无水乙醇和 6.49 g 三甲胺 (0.11 mol), 室温条件下缓慢加入 0.1 mol 的 1,3-丙烷磺内酯, 加入过程中温度不超过 60 °C, 保温反应 2 h, 过滤, 水洗, 乙醇洗涤, 干燥, 得到白色固体。将所得固体与浓硫酸按物质的量的比 1 : 1 加热至 60 °C, 搅拌反应 4 h 后冷却至室

温, 随后经甲苯、乙醚等溶剂反复洗涤 3 ~ 4 次, 最后在真空条件下干燥得无色透明液体 (m. p. 和 <sup>1</sup>H NMR 等数据与文献 [16] 一致)。

### 1.4 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在混酸中硝化

向 100 mL 三口烧瓶中依次加入 25 mL 质量分数 20% 发烟硫酸, 10.5 g (0.05 mol) 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物, 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物加入过程控制体系温度不高于 25 °C。加料结束控制混合物温度低于 10 °C, 于 25 min 内加入 10 mL (0.25 mol) 发烟 HNO<sub>3</sub>, 结束后控制体系温度 10 ~ 15 °C 反应 1 h, 继续升温至室温反应 2 h。完毕将混合物倒入 500 g 碎冰中, 静置, 过滤, 水洗, 干燥, 得到亮黄色 LLM-105 固体 7.78 g, 收率 72%, 质量分数为 98.6% (m. p. 和 <sup>1</sup>H NMR 等数据与文献 [5] 一致)。

### 1.5 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在发烟硝酸中硝解

称量 0.14 g TMPSHSO<sub>4</sub> 溶于 20 mL 发烟硝酸中, 待固体完全溶解后冷却混合物至 0 °C 左右, 缓慢加入 2.1 g 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物, 搅拌至固体完全溶解反应, 保温反应 0.5 h。随后升温至 25 °C 反应 1 h, 最后升温至 75 °C 反应 4 h。反应结束冷却混合物至室温, 加入 100 mL 蒸馏水稀释, 待沉淀析出完全过滤, 水洗 3 次, 干燥, 得黄色 LLM-105 粗品 1.40 g, 收率 68.4%, 质量分数 98.5% (m. p. 和 <sup>1</sup>H NMR 等数据与步骤 1.4 的产物一致)。

将滤液合并, 高温加热使得硝酸分解, 最后浓缩至质量不再减少为止, 得无色透明液体, 经甲苯洗涤得 TMPSHSO<sub>4</sub> 0.13 g, 回收率 93%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在混酸硝化体系中的硝化反应

文献 [17] 研究表明: 2,6-二氨基吡嗪和 2,6-二

乙酰氨基吡啶-1-氧化物在混酸硝化体系中发生硝化反应时,首先发生 N-硝化反应生成硝胺( $\text{N-NO}_2$ )中间体,然后在硫酸作用下发生重排反应生成 C-硝化产物,即 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶及其氮氧化物。当采用质量分数为 100%  $\text{HNO}_3$  和 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$  和 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等作硝化剂时,硝胺中间体在重排的过程中可与水发生水解反应生成对应的吡啶酮等副产物,硝化产物收率和纯度较低。当采用质量分数为 100%  $\text{HNO}_3$  和 20% 发烟硫酸、 $\text{KNO}_3$  和 20% 发烟硫酸作硝化剂时,由于硝化体系没有游离态的水存在,硝胺中间体在重排的过程中,水解副反应大幅度减少,硝化产物收率和纯度显著提高。

2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物结构与 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物接近,两者在混酸硝化体系中的反应机理可能一致。本文做了相关试验考察了硝化剂类型对 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物硝化产物收率和纯度的影响(表 1)。

表 1 硝化剂的选择体系对  
LLM-105 收率和质量分数的影响

Tab. 1 Effect of nitrification agents on the  
yield and purity of LLM-105

硝化体系 (质量分数)	LLM-105 收率/%	LLM-105 质量分数/%
90% $\text{HNO}_3$ , 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$	35.6	95.3
100% $\text{HNO}_3$ , 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$	38.1	95.6
$\text{KNO}_3$ , 98% $\text{H}_2\text{SO}_4$	39.2	96.4
100% $\text{HNO}_3$ , 20% 发烟硫酸	71.6	98.5
$\text{KNO}_3$ , 20% 发烟硫酸	72.5	98.6
100% $\text{HNO}_3$ , 65% 发烟硫酸	72.8	98.5
$\text{KNO}_3$ , 65% 发烟硫酸	72.0	98.7

由表 1 结果可以看出,硝化剂的类型对 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物硝化反应结果影响较大;随

着发烟硫酸质量分数升高,目标产物 LLM-105 的收率和质量分数逐渐提高。因为在硝化反应过程中,中间体和硝化产物在无水条件下水解副反应程度相对有水条件大幅降低。此外,2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物在混酸硝化体系中硝化产物的收率偏低,相对而言,2,6-二氨基吡啶和 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物的质量分数均可达到 90% 以上。可能的原因是:吡啶环比吡啶环更缺电子,在相同硝化剂和取代基存在条件下,2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物硝化反应硝胺中间体更易发生水解和硝解反应。结合原料易得性和硝化产物收率和纯度,本文选择  $\text{KNO}_3$  和质量分数 20% 发烟硫酸作为 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物硝化剂。

## 2.2 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物在发烟硝酸/离子液体中的硝化反应

### 2.2.1 硝化反应机理

2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物在发烟硝酸中进行硝化反应过程中,经 TLC 全程跟踪发现,在 25 °C 反应 1 h 过程中,产生一个新物质,经质谱鉴定分子峰为 236  $[\text{M} + \text{Na}]$ ,实际分子量为 213,推断为 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物一硝化产物。升温至 75 °C 产生的新物质经核磁共振鉴定为 LLM-105,可能经历了硝胺中间体的生成和重排的过程。因此本文推测 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物在发烟硝酸中硝化反应机理如图 2 所示。

### 2.2.2 催化剂使用量对 LLM-105 收率和纯度的影响

发烟硝酸为弱硝化剂,其硝化能力相对硫酸混酸和超酸弱很多,通常应用于一硝基芳烃化合物和硝胺类含能化合物的制备<sup>[18]</sup>。2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物结构与 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物相近,通常在混酸或超酸硝化体系中才可以实现二

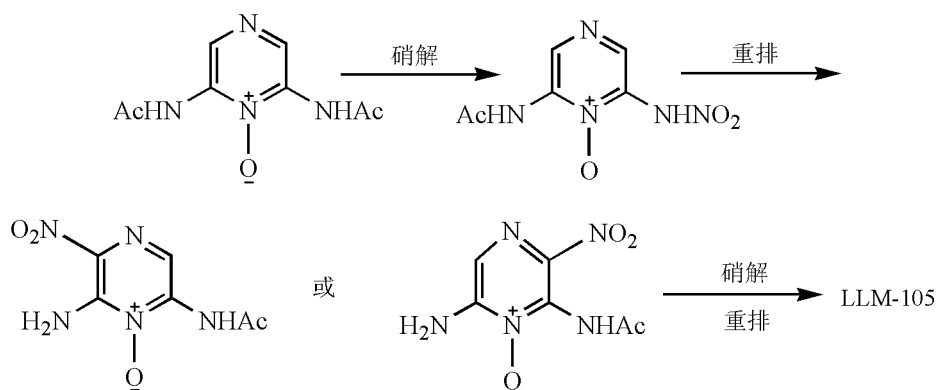


图 2 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物在发烟硝酸中硝化机理

Fig. 2 Nitration mechanism of 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide in fuming nitric acid



硝化反应<sup>[17]</sup>。然而,硝磺混酸硝化体系具有三废排放量大、废酸不易处理的缺点。采用TMPSHSO<sub>4</sub>为催化剂,它具有极性、酸度高的特性,可有效促进发烟硝酸双分子反应生成活性硝化剂,从而提高硝化能力。考虑到发烟硝酸在硝化过程中浓度会降低,试验过程中选择发烟硝酸过量。本文考察了TMPSHSO<sub>4</sub>使用量对LLM-105收率和质量分数的影响,硝解反应时间4 h,反应温度75 ℃,反应结果列于表2。

表2 TMPSHSO<sub>4</sub>催化条件下催化剂使用量对LLM-105收率和质量分数的影响

Tab.2 Effects of TMPSHSO<sub>4</sub> catalyst on yield and purity of LLM-105 under catalytic conditions

TMPSHSO <sub>4</sub> 与2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的物质的量之比	LLM-105收率/%	LLM-105质量分数/%
0 : 1	20.5	64.0
0.01 : 1	42.6	85.3
0.02 : 1	50.2	98.3
0.05 : 1	64.8	98.5
0.10 : 1	64.7	98.6
0.15 : 1	64.9	98.5
0.20 : 1	64.8	98.8

由表2结果可知,TMPSHSO<sub>4</sub>对发烟硝酸硝解2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物催化作用显著:若发烟硝酸中不加TMPSHSO<sub>4</sub>,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物硝解反应不够彻底,LLM-105的收率和质量分数较低,硝化产物中可能含有一定比例的一硝化产物;当加入一定量的TMPSHSO<sub>4</sub>,LLM-105的收率和质量分数提高了20%以上,说明TMPSHSO<sub>4</sub>提高了发烟硝酸硝化能力,并充分利用了原料,提高了2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的转化率。此外,由表2还可以看出,LLM-105的收率最高为65%左右,并不能进一步提高。原因可能是:发烟硝酸为强氧化剂,硝化反应在较高温度下进行,发烟硝酸在高温条件下对2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物和LLM-105都有一定的氧化作用,使得原料和产物都有一定的损失。由表2可知,TMPSHSO<sub>4</sub>与2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的物质的量的比为0.05 : 1.00时,LLM-105的收率和质量分数较理想,进一步增加催化剂比例,并不能显著提高LLM-105的收率和质量分数,考虑到原料利用率,本文选择TMPSHSO<sub>4</sub>与2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物物质的量的比为0.05 : 1.00。

### 2.2.3 TMPSHSO<sub>4</sub>催化条件下反应温度对LLM-105收率和质量分数的影响

硝解反应温度影响发烟硝酸的硝化能力,也直接影响发烟硝酸的氧化能力。因此,硝解反应温度对LLM-105收率和质量分数将产生一定的影响。本试验进一步研究了硝解反应温度对硝化产物的影响,硝解时间为4 h,TMPSHSO<sub>4</sub>与2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的物质的量的比为0.05 : 1.00,反应结果列于表3。

表3 硝解反应温度对LLM-105收率和质量分数的影响

Tab.3 Effect of nitration temperature on yield and purity of LLM-105

反应温度/℃	LLM-105收率/%	LLM-105质量分数/%
25	6.8	34.0
40	38.5	74.2
55	52.6	87.4
60	59.4	92.5
75	64.8	98.5
85	60.7	98.6
100	52.1	98.5

硝解反应温度对2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物硝化反应的影响是双方面:硝解温度的提高有利于发烟硝酸硝化能力的提高,有利于提高LLM-105的质量分数;然而,硝解温度的提高也可提高发烟硝酸的氧化能力,可降低2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的转化率和LLM-105的收率。

由表3可以看出,硝解反应温度对LLM-105的收率和质量分数影响显著:在低温条件下,虽然有TMPSHSO<sub>4</sub>催化作用,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物硝化反应速率仍较低,在既定的时间内2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物难以转化完全,LLM-105的收率和质量分数较低。温度的升高有利于硝化反应速度、2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物转化率和LLM-105得率的增加。然而,硝解反应温度高于85 ℃,硝解产物收率反而出现下降趋势。可能的原因是随着温度的升高,发烟硝酸的氧化能力增强,当反应温度达到85 ℃时,发烟硝酸的氧化作用显著,降低了原料的转化率和LLM-105收率。因此,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物硝解反应的温度应控制在75 ℃左右。

### 2.2.4 TMPSHSO<sub>4</sub>循环使用性能

节能、减排、绿色和环保是未来工业生产发展的必然趋势,循环使用性能是考察离子液体性能的重

要指标。进一步考察了TMPHSO<sub>4</sub>循环使用性能对LLM-105收率和质量分数的影响,TMPHSO<sub>4</sub>与2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的物质的量的比为0.05:1.00,硝解反应时间4 h,反应温度75℃,反应结果列于表4。

表4 TMPHSO<sub>4</sub>循环使用对LLM-105收率和质量分数的影响

Tab. 4 Effect of reuse of TMPHSO<sub>4</sub> on the yield and purity of LLM-105

循环使用次数	LLM-105 收率/%	LLM-105 质量分数/%
0	64.8	98.5
1	64.5	98.4
2	64.2	98.5
3	62.7	98.3
4	53.4	95.2
5	48.6	89.7

发烟硝酸硝解2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物反应结束后滤液为液液两相,过滤后将滤液静置过夜,再过滤,进一步除去微量沉淀。去沉淀后将滤液浓缩,高温去除硝酸和微量醋酸,回收TMPHSO<sub>4</sub>,直接投入下一批次反应。由表4可知,TMPHSO<sub>4</sub>可循环使用3次,LLM-105的收率和质量分数没有显著的差异。自第4次TMPHSO<sub>4</sub>活性开始下降,LLM-105的收率和质量分数显著降低。原因可能是:TMPHSO<sub>4</sub>重复利用,使其有效催化组分含量降低,降低了其催化性能。

### 2.3 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在两种硝化体系中硝化反应的对比

本文将2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在两种硝化体系中的反应结果进行了对比,结果列于表5。

表5 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在两种硝化体系中的反应结果对比

Tab. 5 Comparison of reaction results of 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide in two nitration systems

硝化体系	反应时间/h	反应温度/℃	LLM-105		废酸排放
			收率/%	质量分数/%	
KNO <sub>3</sub> , 20% 发烟硫酸	3	25	72.5	98.6	多
发烟硝酸, TMPHSO <sub>4</sub>	5	75	68.4	98.5	较少

由表5的结果可知,发烟硝酸和TMPHSO<sub>4</sub>硝化体系硝解2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物所需时

间较长,温度较高。相对而言,KNO<sub>3</sub>和20%发烟硫酸硝化体系硝化2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物所需时间较短,温度较低。然而,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在KNO<sub>3</sub>和20%发烟硫酸硝化体系中的硝化产物收率只略高于发烟硝酸、酸性离子液体硝化体系,两者硝化产物的质量分数也相当。更重要的是发烟硫酸硝化体系产生较多的废酸,后处理复杂,硝化产物的收率和质量分数并不显著高于发烟硝酸硝化体系。综合考虑产物收率、质量分数和后处理,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物在发烟硝酸和酸性离子液体硝化体系中硝化更有优势。

### 3 结论

1) 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物采用KNO<sub>3</sub>和20%发烟硫酸作硝化剂,LLM-105的收率为72.5%,质量分数98.6%。

2) 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物采用发烟硝酸和TMPHSO<sub>4</sub>作硝化剂,TMPHSO<sub>4</sub>与2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的物质的量的比为0.05:1.00,反应温度75℃,反应时间4 h,目标化合物LLM-105得率为64.8%,质量分数98.5%,TMP-SHO<sub>4</sub>可循环使用3次。与KNO<sub>3</sub>和20%发烟硫酸作为硝化剂方法相比,该方法具有后处理简单,废酸排放量少的优点。

### 参 考 文 献

- [1] Pagoria P F. Synthesis, scale-up and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [R]. UCRL-JC-135018, 1998.
- [2] Pagoria P F. Synthesis of LLM-105 [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995, 20(1):38-42.
- [3] Pagoria P F, Mitchell A, Schmidt R, et al. Synthesis, scale-up and experimental testing of LLM-105 [C]//Proceedings-1998 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego, 1998.
- [4] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Small-scale safety and performance characterization of new plastic bonded explosives containing LLM-105 [C]//12th International Detonation Symposium. San Diego, 2002.
- [5] 刘进全,陈树森,欧育湘,等. 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)的合成[J]. 化学通报, 2006(2): 151-153.  
Liu Jinquan, Chen Shusen, Ou Yuxiang, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. Chemistry, 2006(2): 151-153.
- [6] 刘永刚,黄忠,余雪江. 新型钝感含能材料LLM-105的研究进展[J]. 爆炸与冲击, 2004, 24(5): 465-469.  
Liu Yonggang, Huang Zhong, Yu Xuejiang. Progress of

- research of new insensitive energetic material LLM-105 [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(5): 465-469.
- [7] Joseph T, Sahoo S, Halligudi S B. Brønsted acidic ionic liquids: a green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for fischer esterification[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2005(234): 107-110.
- [8] Li Dongmei, Shi Feng, Peng Jiajian, et al. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(10): 3582-3585.
- [9] Gui Jianzhou, Cong Xiaohui, Liu Dan, et al. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification [J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(9): 473-477.
- [10] 刘丽荣, 职慧珍, 罗军, 等. 新型酸性离子液体催化下甲苯的选择性硝化[J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 717-721.
- Liu Lirong, Zhi Huizhen, Luo jun, et al. Selective nitration of toluene at presence of new acidic ionic liquids catalysts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(6): 717-721.
- [11] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 246(1-2): 65-69.
- [12] Leng Yan, Wang Jun, Zhu Dunru, et al. Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-induced self-separation catalysts for esterification [J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 121(1): 174-177.
- [13] 岳彩波, 魏运洋, 吕敏杰. Brønsted 酸性离子液体中芳烃硝化反应的研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 118-121.
- Yue Caibo, Wei Yunyang, Lü Mingjie. Nitration of aromatic compounds in brønsted acidic ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(2): 118-121.
- [14] 程广斌, 钱德胜, 齐秀芳, 等. 己内酰胺对甲基苯磺酸离子液体中甲苯的选择性硝化反应[J]. *应用化学*, 2007, 24(11): 1255-1258.
- Cheng Guangbin, Qian Desheng, Qi Xiufang, et al. Regioselective nitration of toluene in caprolactam-p-toluenesulfonate ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2007, 24(11): 1255-1258.
- [15] Alicea A L, Robert W R, Craig M R. An alternating  $\pi$ -stacked bisdithiazolyl radical conductor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(25): 7903-7914.
- [16] 成健, 姚其正, 董岩, 等. TMPSHSO<sub>4</sub> 催化 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/有机溶剂硝化 2, 6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物[J]. *含能材料*, 2009, 17(5): 534-536.
- Cheng Jian, Yao Qizheng, Dong Yan, et al. Nitration of 2, 6-diacetamidopyridine-1-oxide with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/solvents catalyzed by TMPSHSO<sub>4</sub> [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(5): 534-536.
- [17] 成健, 姚其正, 周新利, 等. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J]. *有机化学*, 2008, 28(11): 1943-1947.
- Cheng Jian, Yao Qizheng, Zhou Xinli, et al. Novel synthesis of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(11): 1943-1947.
- [18] 吕春绪. 硝化理论[M] 南京: 江苏科学技术出版社, 1993: 32-33.

## Study on the Nitration Reaction of 2,6-Diacetamidopyrazine-1-Oxide

ZHOU Xinlong, LIU Zuliang, CHENG Jian, ZHAO Xiaofeng

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

[ABSTRACT] Nitration reactions of 2, 6-diacetamidopyrazine-1-oxide in mix acid or fuming nitric acid/acidic ionic liquid were researched. In the mixed acid nitration system, effects of mixed acid nitration agent types on the yield and purity of the product LLM-105 were investigated. In the fuming nitric acid and N,N,N-trimethyl-N-propanesulfonic acid ammonium hydrogen sulfate (TMPSHSO<sub>4</sub>) nitration system, the effects of acidic ionic liquid quantity, nitration temperature and acidic ionic liquid recycle times on the yield and purity of LLM-105 were investigated in the catalyst condition of acidic ionic liquid. The results show that, in the mixed acid nitration system, the best nitrating agent of 2, 6-diacetamidopyrazine-1-oxide are KNO<sub>3</sub> and 20% oleum, the product yield is 72.5%, and the purity is 98.6%. In the fuming nitric acid and TMPSHSO<sub>4</sub> nitration system, optimal reaction conditions are that molar ratio of TMPSHSO<sub>4</sub> and 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide is 0.05 : 1.00, reaction temperature is 75 °C, the product yield is 64.8%, the purity is 98.5%, and TMPSHSO<sub>4</sub> could be recovered and used repeatedly for three times. Nitration of 2,6-diacetamidopyrazine-1-oxide by fuming nitric acid and TMPSHSO<sub>4</sub> has more advantages. The structure of LLM-105 was also characterized by <sup>1</sup>H NMR, IR and MS.

[KEY WORDS] 2, 6-diacetamidopyrazine-1-oxide; 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide; acidic ionic liquid; nitration; catalysis