

文章编号: 1006-9941(2012)01-0126-06

3,5-二硝基羟基吡啶类含能盐的研究进展

张国防¹, 亚森·木萨¹, 赵凤起², 樊学忠²

(1. 陕西师范大学应用表面与胶体化学教育部重点实验室/化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 综述了国内外关于三种 3,5-二硝基羟基吡啶类化合物(2-羟基-3,5-二硝基吡啶(2HDNP)、4-羟基-3,5-二硝基吡啶(4HDNP)和 4-羟基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物(4HDNPO)) 金属盐和非金属盐的合成、晶体结构、热化学性质和非等温热分解动力学行为,以及它们对固体推进剂燃烧性能影响的研究进展。三种 3,5-二硝基羟基吡啶类化合物铅铜盐都表现出对 RDX-CMDB 微烟推进剂明显的催化燃烧作用和降低压力指数的能力,其中以 2HDNPPb/2HDNPCu 复合催化体系催化效果最好。预计随着更多此类化合物及其含能盐的合成及应用研究,会发现一些综合性能优良的固体推进剂燃速调节剂。

关键词: 有机化学; 3,5-二硝基羟基吡啶; 合成; 晶体结构; 研究进展

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.030

1 引言

保持炸药和推进剂高能量的同时降低其感度的重要途径之一就是采用钝感含能材料取代配方中的敏感含能组分,这是当今炸药和固体推进剂领域的研究方向之一。高氮杂环化合物(主要指含氮量达到 20% 以上的氮杂化类化合物^[1])因含氮量高具有爆容大,爆速高等特点,作为一类新型含能材料已受到该领域的广泛重视。多硝基吡啶类化合物大多具有含氮量高、生成焓高和热安定性好等特点,近年来受到含能材料研究者的广泛关注^[2],王琼等^[3]对多硝基吡啶类化合物的合成与应用方面的研究进展作了评述,但是文中对 3,5-二硝基羟基吡啶类化合物的评述很少,很多文献也没有引用和评述。3,5-二硝基羟基吡啶(DNP)(主要包括: 2-羟基-3,5-二硝基吡啶(2HDNP)、4-羟基-3,5-二硝基吡啶(4HDNP)和 4-羟基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物(4HDNPO),结构见图 1)与 NTO 的结构非常相似,酸性也较强($pK_a = 3 \sim 4$),因此易于生成金属盐和非金属盐,可用作起爆药、炸药和含能催化剂。本文主要对它们的合成、晶体结构、热化学性质、热分解动力学行为及其在固体推进剂燃烧中的催

化作用方面进行评述,以期为该类化合物的广泛应用提供参考。

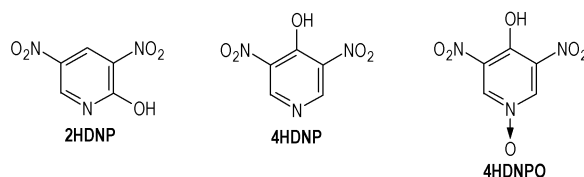


图 1 三种典型的 3,5-二硝基羟基吡啶类化合物

Fig.1 Three typical compounds of 3,5-dinitrohydroxypyridines

2 DNP 类化合物的制备、晶体结构和性能

早在 20 世纪二三十年代, Königs A^[4] 和 Binz E^[5] 等人用发烟硫酸和发烟硝酸组成的混酸分别对 4-羟基吡啶和 2-羟基吡啶进行硝化,制备了纯度较高的 4HDNP 和 2HDNP。另外也有专利报道,4HDNP 可通过 4HDNPO 在 HNO_3 -HAc (1:1) 体系中脱掉氮氧化物上的氧原子来合成^[6]。1950 年, Hayashi E 等人^[7]在冰醋酸中用发烟硝酸硝化对 4-羟基吡啶氮氧化物,得到了 4HDNPO。2002 年,郑玉梅等^[8]以吡啶为原料,通过四步反应合成了 4-羟基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物(4HDNPO),总收率可达 25% 以上。以上研究结果表明,这三种 3,5-二硝基羟基吡啶比较容易合成。这三种化合物可以用做除草剂^[9-11]、非线性材料^[12]、低敏感炸药^[13-15]或医药和染料的中间体^[16]。1955 年,波兰的 Smolenski D^[13]等人研究了 3,5-二硝

收稿日期: 2010-12-27; 修回日期: 2011-01-20

基金项目: 中央高校基本科研业务专项资金资助(GK20102029)

作者简介: 张国防(1967-),男,副教授,博士,主要从事配位化学特别是含能材料晶体结构方面的研究。e-mail: gfzhang@snnu.edu.cn

基吡啶和 2-羟基-3,5-二硝基吡啶(2HDNP)的爆炸临界温度,通过对比发现羟基的存在会大大降低 3,5-二硝基吡啶的爆炸临界温度,表明含羟基的 2HDNP 更适合作安全炸药。1995 年,俄罗斯的 Falyakhov I F^[15] 等人也研究了这类化合物及其部分过渡金属盐的热分解动力学行为。

文献[17-19]以 2-羟基-5(3)吡啶和 4-羟基吡啶为原料,采用发烟硫酸和发烟硝酸组成的混酸为硝化试剂,以较高产率合成了 2HDNP 和 4HDNP。对于 4HDNPO 的合成,文献[21]对郑玉梅^[5]的制备工艺进行了优化,总收率超过 30%。文献[20-22]在水溶液中采用溶剂挥发法培养了三种化合物的单晶,确

定了它们的分子结构和晶体学参数,结果见表 1。它们的晶体结构分析结果表明:2HDNP 和 4HDNPO 分子为酮式结构;4HDNP 为烯醇式结构。它们分子之间以及与溶剂水分子之间都存在丰富的氢键,这些氢键加强了这些化合物的稳定性^[20-22]。可以发现,虽然上述三种化合物的单晶都在去离子水中生长,但 2HDNP 分子结构中并不含水分子,这归因于 2HDNP 分子间依靠氢键形成环状结构,而且 2HDNP 分子间的氢键强度远大于 2HDNP 分子和水分子之间的氢键强度,导致水分子被排挤出去,所以 2HDNP 晶体结构中无水分子存在。

表 1 3,5-二硝基羟基吡啶盐的晶胞参数和金属的配位数

Table 1 Crystal structure parameters and coordination numbers of salts derived from 3,5-dinitrohydroxypyridines

compounds	space group	crystal system	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	Z	V/nm ³	D_c /mg·m ⁻³	CN ¹⁾
2HDNP	Pna2 ₁	orthorhombic	1.2335(4)	0.9636(3)	0.5738(2)	90	90	90	4	0.682(4)	1.822	/
4HDNP	Pbcn	orthorhombic	2.1728(2)	2.1654(2)	0.65713(6)	90	90	90	8	3.0917(5)	1.746	/
4HDNPO	P $\bar{4}$ 2 ₁ m	tetragonal	1.3113(5)	1.3113(5)	0.4941(3)	90	90	90	4	0.8496(7)	1.713	/
Na(4DNP)·4H ₂ O	P2 ₁ /m	monoclinic	3.6392(8)	1.4446(3)	0.88594(19)	90	98.876(2)	90	2	0.46019(17)	1.755	6
Rb(2DNP)	P $\bar{1}$	triclinic	0.4225(11)	0.9025(2)	1.0839(3)	91.983(4)	90.621(4)	103.047(4)	2	0.40231(18)	2.225	7
Cs(2DNP)·H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.47828(6)	2.0297(3)	0.94790(13)	90	94.790(13)	90	4	0.9158(2)	2.430	12
Rb(4DNP)	P2 ₁ /c	monoclinic	4.0208(6)	14.651(2)	13.6397(19)	90	92.991(2)	90	2	0.8024(2)	2.231	10
Cs(4DNP)	P2 ₁ /c	monoclinic	4.1555(5)	14.912(17)	13.9319(16)	90	94.262(10)	90	2	0.86093(17)	2.430	10
Rb(4DNPO)·(4HDNPO)	P $\bar{1}$	triclinic	0.80456(2)	0.96263(3)	1.05238(3)	87.392(2)	89.515(2)	79.156(2)	2	0.79968(4)	2.021	11
Cs(4DNPO)	C2/c	monoclinic	1.8921(15)	0.77396(6)	1.52842(11)	90	126.89(10)	90	8	1.7901(2)	2.471	10
Mg(2DNP) ₂ ·8H ₂ O	P $\bar{1}$	triclinic	0.71859(11)	0.76277(11)	1.10183(16)	74.795(2)	82.016(2)	70.996(2)	1	0.55008(14)	1.620	6
Mg(4DNP) ₂ ·6H ₂ O	P2(1)/c	monoclinic	0.7477(2)	1.3190(3)	0.9880(3)	90	98.101(3)	90	2	0.9645(4)	1.724	6
Ba ₂ (2DNP) ₄ ·8H ₂ O	P $\bar{1}$	triclinic	0.82036(8)	1.06875(11)	1.08308(11)	93.1500(10)	92.2190(10)	96.0270(10)	2	0.94198(16)	2.036	10
Ba ₂ (4DNP) ₄ ·10H ₂ O	P2(1)/n	monoclinic	0.66707(8)	1.36140(16)	2.1401(3)	90	92.0300(10)	90	2	1.9424(4)	2.037	10
Ba(4DNPO) ₂ ·6H ₂ O	Fdd2	orthorhombic	2.4143(3)	2.6133(3)	0.65855(7)	90	90	90	8	4.1549(8)	2.064	10
Mn(4DNP) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.8928(3)	0.9105(3)	1.0688(3)	90	97.984(3)	90	2	0.8604(4)	1.911	6
Co(4DNPO) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	1.16964(11)	0.99132(10)	1.21000(12)	90	92.1330(10)	90	2	1.4020(2)	1.605	6
Ni(2DNP) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.98344(12)	0.66582(8)	1.34397(17)	90	96.8340(10)	90	2	0.87377(19)	1.896	6
Cu(4DNP) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.94921(11)	0.87001(10)	1.02303(11)	90	98.8390(10)	90	2	0.83481(16)	2.004	6
Cu(4DNPO) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.83705(10)	0.99307(12)	1.05771(12)	90	98.021(2)	90	2	0.87062(18)	2.044	6
Zn(4DNPO) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.84154(10)	0.99806(12)	1.05695(13)	90	97.3500(10)	90	2	0.88045(18)	2.028	6
Cd(4DNPO) ₂ ·4H ₂ O	P2 ₁ /n	monoclinic	0.85072(10)	1.02254(11)	1.05075(12)	90	96.6500(10)	90	2	0.90789(18)	2.139	6
Pb(2DNP) ₂	P2 ₁ /n	monoclinic	0.85253(9)	0.92938(10)	1.9.654(2)	90	102.289(2)	90	4	1.5216(3)	2.512	5
Nd(4DNP) ₃ ·3C ₂ H ₅ OH	P2 ₁ /c	monoclinic	1.5256(4)	1.0737(2)	1.9200(4)	90	95.594(2)	90	4	3.1302(12)	1.771	9
[Nd(μ -ox)(4DNPO)·4H ₂ O] _n	P $\bar{1}$	triclinic	0.67695(7)	0.99695(11)	1.46269(16)	73.7190(10)	88.1370(10)	76.6930(10)	2	0.92158(17)	2.077	9
NH ₄ (4DNP)	P $\bar{1}$	triclinic	0.3912(15)	0.79559(16)	0.81064(17)	114.112(2)	90.020(2)	112.940(2)	2	0.39340(14)	1.706	/
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ ·(4DNP)	C2/c	monoclinic	1.00775(11)	1.55420(17)	1.65023(18)	90	92.5260(10)	90	2	2.5822(5)	1.329	/

Note: 1) CN is coordination number.

3 DNP 类含能盐的研究状况

3.1 DNP 类含能盐的制备和分子结构

早在1961年, Glowiak B 等人^[23]已经合成了2-羟基-3,5-二硝基吡啶的钠盐、铜盐、铅盐、银盐、汞盐和铋盐等金属盐。另外, Kuz'mina L G^[24-25]等人用2HDNP和4HDNP与 $[O(AuPPh_3)_3][BF_4]$ 反应,得到了相应的Au(III)配合物,并通过FT-IR, UV光谱,晶体结构表征和理论化学计算对制备的Au(III)配合物进行了比较全面的表征。2002年,郑玉梅等人^[26-27]分别用醋酸铅和醋酸铜与DNP类化合物反应,得到相应的铅铜盐,推测了它们的分子结构式。为了深入研究DNP类含能盐的晶体结构与热分解行为,为它们的应用提供理论指导,文献[17-19]合成了三种DNP类化合物的碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐、稀土元素盐和离子盐,主要包括:① DNP碱金属和碱土金属盐的合成。文献[17]主要借助这些金属氢氧化物(其中铷和铯用碳酸盐)的强碱性,用它们的氢氧化物(其中铷和铯用碳酸盐)和三种DNP类化合物在水相中直接反应,反应结束后蒸干,用无水乙醇重结晶得到;② DNP过渡金属盐的合成。文献[17-18]采用相应的(碱式)碳酸盐为原料,主要是考虑到反应后,产生的副产物只有二氧化碳气体,可以保证产物易于处理和纯化;③ DNP稀土盐的合成。文献[18]考虑到硝酸锂在水中溶解度较大,在乙醇中溶解度极小的特点,以DNP的锂盐为反应物,与稀土元素的硝酸盐在水溶液中发生复分解反应,产物用无水乙醇提取,再用无水乙醇重结晶制备;④离子盐的合成。文献[19]考虑到氨水和有机胺都是比较强的碱,因此直接用它们和DNP类化合物在水相中反应,生成相应的铵和胺盐。而胍盐的合成采用碳酸胍做原料,是因为副产物只有二氧化碳气体,便于处理。文献[17-19]根据不同的反应情况,采用了不同的方法总共合成了60多种相应的金属盐和12种有机盐。

对于所合成的含能盐,除了采用元素分析、FT-IR和粉末XRD等常用结构表征手段以外,为了更清楚地了解这些含能盐的微观结构,为解释它们的催化作用机理提供理论依据,文献[17-19,28-36]重点对部分含能盐进行了单晶X射线衍射分析。总共在水或乙醇中成功地培养了其中24个盐的单晶,测定了它们的单晶结构,所有24个化合物的晶胞参数和金属盐分子中金属的配位数列表1。从表1可发现:所有化合物的晶体结构中,只有铷的4HDNPO分子中

存在中性的含能分子,推测可能是空气中的二氧化碳参与反应所致^[29];另外也发现虽然重稀碱金属的DNP盐的单晶都是在水中培养的,但只有Cs(2DNP)·H₂O分子中有水分子存在,说明DNP类配体与大多数重稀碱金属离子的配位能力很强,使水分子无法配位,也无法存在于这些盐的分子晶格中;碱金属离子的配位数范围是6~12,这取决于阳离子和阴离子离子半径的大小。在DNP碱土金属盐中,镁盐中的Mg²⁺离子仅与水分子直接作用,配体只是作为抗衡阴离子存在^[30],说明DNP类配体与镁离子的配位能力很弱,小于水分子的配位能力;2HDNP和4HDNP钡盐分子呈现双核结构,而4HDNPO钡盐分子是一种配位聚合物,它们配位方式的差异应归咎于吡啶环上氮氧化物的存在^[30-31]。所有DNP过渡金属盐都是畸变的八面体配合物,四个水分子占据八面体的赤道平面位置,两个羟基吡啶离子占据轴向位置,只是因为配体的不同,八面体的畸变程度有差异^[32-34]。在Pb(2DNP)₂分子中,由于在铅原子配位几何构型中有一个空隙或者空洞被具有空间效应的孤电子对占据,使得该分子具有Hemidirected构形^[32]。另外,文献[18,35]测定了两个DNP Nd(III)盐的晶体结构,这是至今得到的仅有的两个稀土盐的晶体结构。意外的是,在培养化合物4HDNPO铷盐单晶的过程中,得到了具有一维链状结构的 $\{Nd(\mu\text{-ox})(4DNPO) \cdot 4H_2O\}_n$ (ox是草酸根)聚合物的单晶,为了弄清楚草酸根的来源,文献[18,35]做了验证试验,并用FT-IR技术对4HDNPO铷盐的分解过程进行了跟踪,认为可能是氮氧化物的不稳定性和强氧化作用,导致了4DNPO阴离子的分解。对所培养的两个离子含能盐单晶的晶体结构分析表明^[36]:阴阳离子间完全依靠静电作用结合,分子内和分子间存在的丰富氢键促使化合物形成稳定的三维网状结构,提高了化合物的稳定性。

分析DNP类化合物晶体结构,发现过渡金属离子主要与吡啶环上的氮原子有比较强的配位作用,与硝基上的氧原子之间没有明显作用,而稀土离子和碱金属离子(包括部分碱土金属离子)与硝基上氧原子之间有比较强的作用,这是由于硬碱和硬酸之间亲和力更强的缘故,而且这种作用会对这些盐的热分解过程产生一定影响。

3.2 DNP 类含能盐的热化学性质和热动力学行为

为阐明这些含能盐的能量特性,赵凤起等人^[37-39]用精密转动弹热量计测定了Pb(2DNP)·2H₂O(2HDNPPb)和Pb(4DNP)·2H₂O(4HDNPPb)定容燃烧能,计算了标

准摩尔燃烧焓和标准摩尔生成焓,发现这两种含能盐的定容燃烧能和标准摩尔燃烧焓大约为 $-4500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明它们具有较高的能量。另外,赵凤起等人^[40-42]在程序升温条件下,用 DSC, TG, 慢速裂解/FT-IR 等技术,研究了 2HDNPPb, 4HDNPPb, $\text{Cu}(4\text{DNP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4HDNPCu) 和 $\text{Cu}(4\text{DNPO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4HDNPOCu) 四种盐的热行为、热分解机理和动力学参数,提出了它们的热分解机理,计算了热爆炸临界温度等参数,发现四个化合物中 4HDNPCu 热稳定性最好,而 4HDNPOCu 热稳定性最差。后来,文献[29-35]用 TG-DTG 和 DSC 技术对其它的一些 DNP 金属盐在氮气气氛中进行了热分解行为分析,并结合所测定的晶体结构参数,提出了它们的热分解过程应该是:首先脱去结晶水分子或乙醇分子(如果存在的话),接着出现吡啶环上一个硝基的断裂,然后为吡啶环骨架的裂解,最终残留物为金属的氧化物、碳酸盐和(或)碳。另外,文献[39]也研究了 $\text{Nd}(4\text{HDNPO})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的非等温热分解动力学,计算了主放热分解反应的表现活化能和指前因子值,推导出了相应的放热分解过程动力学方程,这些数据为这种化合物的使用、运输和贮存提供了理论依据。

3.3 DNP 类含能盐的应用研究进展

关于 DNP 类含能盐应用方面的报道并不是很多。虽然波兰的 Glowiak B 等人^[23]50 年前就研究了 2-羟基-3,5-二硝基吡啶(2HDNP)的钠盐、铜盐、铅盐、银盐、汞盐和铋盐对温度、撞击和火焰的感度及其爆炸破坏力,发现相应的银盐和汞盐可以用作起爆药。但直到 2002 年,郑玉梅等人^[26]利用 DSC 和 TG 技术才开始研究 4-羟基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物的铅盐(4HDNPOPb)和铜盐(4HDNPOCu)对 RDX 等热分解行为的影响。结果表明,4HDNPOPb 使 RDX 的分解峰温提前了 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NC} + \text{NG}$ 的分解峰温提前了 $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 放热量增加了 $500 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 4HDNPOCu 使 $\text{NC} + \text{NG}$ 的放热量增加了 $400 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明这些铅铜盐具有良好的催化作用。随后,赵凤起等人^[27,37-41,43-44]对 DNP 类铅铜盐在固体推进剂燃烧中的催化作用开展了较多的研究。他们发现^[27,39-40],含能的羟基吡啶铅盐与相应的铜盐比较,表现出更好的催化燃烧作用和降低压力指数的能力,其中以 2HDNPPb 的催化效果最佳,降低压力指数能力最强。而且他们用 DSC 和 TG-DTG 技术对 2HDNPPb 和 4HDNPPb 催化效果产生差异的原因做了探讨,认为可能是二者热分解历程不同,最后生成的碳量不同所致。随后,赵凤起等人研究了多种含有 2HDNPPb 的复合催化剂体系^[39-41,43-44],发现

2HDNPPb/2HDNPCu 和 4HDNPPb/2HDNPCu 复合催化剂比单一的铅铜盐催化剂催化效果好,其中以 2HDNPPb/2HDNPCu 的效果最突出。例如:由 2% 2HDNPPb 和 0.5% 2HDNPCu 组成的复合催化剂使得催化效率(与不加含能催化剂的配方相比较) Z_{2-6} 达到 1.81,并使推进剂在 $10 \sim 18 \text{ MPa}$ 范围内的压力指数降至 0.31。当 2HDNPPb 和 2HDNPCu 的质量分数分别增加到 3% 和 0.8% 时,推进剂的压力指数在 $6 \sim 12 \text{ MPa}$ 范围内可降至 0.13。当有机配体不同的铅盐与铜盐复合时,4HDNPPb/2HDNPCu 比 4HDNPOPb/4HDNPCu 有更好的催化作用和平台化作用,前者使推进剂在 $12 \sim 16 \text{ MPa}$ 产生平台燃烧,压力指数为 0.15。因此,从 DNP 类铅铜盐在固体推进剂燃烧中的催化效果来看,铅铜盐复合使用比单一的铅铜盐有更好的催化效率,其原因可能是铜盐在较低温度下首先发生分解,放出的热量在局部聚集,促使周围的铅盐发生热分解,最终提高了催化剂的催化效果。

4 结束语

3,5-二硝基羟基吡啶类化合物的研究相对较少,目前主要集中在文中提到的三种典型化合物,对于其它衍生物及其含能盐的研究,尚未见报道。而且,对这三种化合物的研究也主要集中在金属盐,对于含能离子盐的研究极少报道。因此,关于 3,5-二硝基羟基吡啶类化合物的研究,今后可在以下几方面开展工作:(1)其它 3,5-二硝基羟基吡啶类衍生物及其金属盐性能研究,例如文献[14,45-46]中提到的 2-氨基-3,5-二硝基-6-羟基吡啶及其氮氧化物和 4-羟基-3,5-二硝基-2,6-二甲基吡啶的金属盐及其对固体推进剂燃烧催化作用;(2)设计与合成新型 3,5-二硝基羟基吡啶类衍生物,例如可以把吡啶环上的一个或两个硝基还原为氨基,再与苦氯反应得到带有更多硝基的新衍生物;(3)更多 3,5-二硝基羟基吡啶类化合物含能离子盐的设计合成和性能研究。相信随着更多 3,5-二硝基羟基吡啶类衍生物的合成和性能研究,会发现综合性能优良的 3,5-二硝基羟基吡啶类燃速催化剂。

参考文献:

- [1] 王宏社,杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料,2005,13(3): 196-199.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Research progress on nitrogen-rich compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-199.
- [2] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187-

- 204.
- [3] 王琼, 李吉顿, 蔚红建, 等. 多硝基吡啶类化合物的合成及应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(5): 32-36.
WANG Qiong, LI Ji-tun, WEI Hong-jian, et al. Research progresses on synthesis and application of polynitropyridines energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(5): 32-36.
- [4] Königs E, Freter K. Nitration of hydroxypyridine[J]. *Ber Deutsch Chem Gesell Abt B: Abhandlungen*, 1924, 57B: 1187-1192.
- [5] Binz A, Maier-Bode H. Arsenic and iodine compounds of the pyridine series[J]. *Angew Chem*, 1936, 49: 486-489.
- [6] Sharnin G P, Falyakhov I F, Pesternikov G N, et al. 4-Hydroxy-3, 5-dinitropyridine; SU 765264[P]. 1980.
- [7] Hayashi E. Polarization of aromatic heterocyclic compounds. LXXVIII. Nitration of 4-hydroxypyridine *N*-oxide[J]. *Yakugaku Zasshi*, 1950, 70: 142-145.
- [8] 郑玉梅, 邓敏智, 赵凤起, 等. 4-羟基-3, 5-二硝基吡啶氮氧化物铅及铜盐的合成[J]. 火炸药学报, 2002, 25(4): 51-52.
ZHENG Yu-mei, DENG Min-zhi, ZHAO Feng-qi, et al. Synthesis of lead and copper salts of 4-hydroxy-3, 5-dinitropyridine-*N*-oxide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(4): 51-52.
- [9] Diehl R E, Walworth B L. Herbicidal nitropyridines; US 3547935[P]. 1970.
- [10] Diehl R E, Walworth B L. Controlling undesirable plant species using 3-nitropyridines; US 3826643[P]. 1974.
- [11] Driscoll P R. Herbicidal nitropyridines; US 3495969[P]. 1970.
- [12] Twieg R, Azema A, Jain K, et al. Organic materials for nonlinear optics. Nitropyridine derivatives[J]. *Chem Phys Lett*, 1982, 92(2): 208-211.
- [13] Smolenski D, Czuba W. The relation between the properties of explosives, its composition and structure[J]. *Zeszyty Nauk Politech Wroclaw Chem*, 1955, 2(10): 3-10.
- [14] Licht H H, Ritter H. Low sensitive dinitropyridine derivative explosives and their manufacture; DE 3920336[P]. 1991.
- [15] Falyakhov I F, Sharnin G P, Safin N M, et al. Investigation of thermal stability of high-melting thermostable explosives[C] // 21st Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar. 1995: 187-201.
- [16] Tanogaki M, Komura S. Preparation of 2-hydroxy-3, 5-dinitropyridine derivatives; JP 06220019[P]. 1994.
- [17] 余江波. 3, 5-二硝基吡啶含能催化剂的合成、表征及热分析研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2007.
SHE Jiang-bo. Synthesis, characterization and thermal behavior analysis of 3, 5-dinitropyridone energetic catalysts[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2007.
- [18] 周秋萍. 新型多硝基吡啶酮类含能化合物的合成、结构表征及热分解行为研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2008.
ZHOU Qiu-ping. Synthesis, characterization and thermodecomposition behavior of novel polynitropyridone energetic compounds[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2008.
- [19] 蔡美玉. 多硝基咪唑及吡啶酮类含能材料的合成、结构及热分解行为[D]. 西安: 陕西师范大学, 2009.
CAI Mei-yu. Synthesis, characterization and thermodecomposition behaviors of polynitro-imidazole (pyridone) energetic materials[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2009.
- [20] ZHANG Guo-fang, SHE Jiang-bo. Crystal structure of 3, 5-dinitro-2-pyridone, $C_5H_3NO(NO_2)_2$ [J]. *Z Kristallogr NCS*, 2006, 221: 183-184.
- [21] TANG Fa-you, SHE Jiang-bo, ZHANG Guo-fang. Crystal structure of 4-hydroxy-3, 5-dinitropyridine-*N*-oxide monohydrate, $C_5H_3NO(NO_2)_2(H_2O)$ [J]. *Z Kristallogr NCS*, 2006, 221: 539-540.
- [22] LI Ying, LI Ping, ZHANG Guo-fang, et al. 3, 5-Dinitropyridin-4(1H)-one monohydrate[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2008, E64: 1701-1702.
- [23] Glowiak B. Salts of 2-hydroxy-3, 5-dinitro pyridine[J]. *Zeszyty Nauk Politech Wroclaw Chem*, 1961, 7: 49-58.
- [24] Kuz'mina L G, Grandberg K I, Churakov A V, et al. Auophilic interactions in triauroated oxonium salts: Crystal structures of $[O(AuPPh_3)_3]_2(CH_3COCHCOCF_3)_2$ and $[O(AuPPh_3)_3]_2[(C_5H_2N(NO_2)_2O)_2 \cdot 2H_2O]$ [J]. *Russ J Coord Chem*, 1997, 23(8): 586-594.
- [25] Kuz'mina L G, Bagatur'yants A A, Howard J A K, et al. Weak interactions and tautomerism in 3, 5-dinitrosubstituted 2- and 4-hydroxypyridines and products of their reaction with $[O(AuPPh_3)_3] \cdot BF_4$: Synthesis, X-ray structure, IR and UV spectroscopy, and quantum chemical calculations[J]. *J Organomet Chem*, 1999, 575(1): 39-50.
- [26] 郑玉梅, 邓敏智, 赵凤起, 等. 4-羟基-3, 5-二硝基吡啶氮氧化物铅及铜盐的合成[J]. 火炸药学报, 2002, 25(4): 51-52.
ZHENG Yu-mei, DENG Zhi-min, ZHAO Feng-qi, et al. Synthesis of lead (II) and copper (II) salts of 4-hydroxy-3, 5-dinitropyridine oxide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(4): 51-52.
- [27] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含能羟基吡啶铜盐用作 RDX-CMDB 推进剂燃烧催化剂[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 1-4.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Energetic lead or copper salts of hydroxypyridines as combustion catalysts of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 1-4.
- [28] FAN Rong, LI Dong-dong, ZHANG Guo-fang. Sodium 3, 5-dinitropyridin-4-olate dehydrate[J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2007, E63: 321-322.
- [29] ZHANG Guo-fang, SHE Jiang-bo, DOU Yin-li, et al. Syntheses and crystal structures of rubidium and cesium 3, 5-dinitropyrid-2-onate, 3, 5-dinitropyrid-4-onate and 3, 5-dinitro-4-pyridone-*N*-hydroxylate[J]. *J Coord Chem*, 2008, 61(6): 865-881.
- [30] ZHOU Qiu-ping, ZHANG Guo-fang, SHE Jiang-bo. Synthesis, structural characterization and thermoanalysis of alkaline-earth metal complexes derived dinitropyridone[J]. *J Coord Chem*, 2008, 61(16): 2601-2614.
- [31] LI Dong-dong, SHE Jiang-bo, ZHANG Guo-fang. Bis(-3, 5-dinitropyridin-2-olato) bis [tetraqua (3, 5-dinitropyridin-2-olato) barium(II)] [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2007, E63: 1302-1304.
- [32] SHE Jiang-bo, ZHANG Guo-fang, ZHAO Feng-qi, et al. The first two structurally characterized energetic catalysts derived from dinitropyridone[J]. *Struct Chem*, 2007, 18: 373-378.
- [33] ZHOU Qiu-ping, ZHANG Guo-fang, ZHAO Feng-qi, et al. Syntheses, crystal structures and thermoanalyses of three novel transition-metal energetic catalysts derived from dinitropyridone[J]. *J Coord Chem*, 2008, 61(19): 3180-3188.
- [34] FAN Rong, ZHOU Qiu-ping, ZHANG Guo-fang, et al. Syntheses, structural characterization and thermoanalysis of transition-metal compounds derived from 3, 5-dinitropyridone[J]. *J Chem Crystallog*, 2010, 40(3): 266-271.
- [35] WANG Jun-ge, ZHOU Qiu-ping, ZHANG Guo-fang, et al. Prepa-

- ration, structural characterization and thermal behaviors of Nd(III) compounds derived from 3,5-dinitropyridone[J]. *J Coord Chem*, 2010, 63(8): 1379–1389.
- [36] 蔡美玉, 张国防, 周海波, 等. 多硝基吡啶酮类高氮含能盐的合成、结构表征及热分解行为[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2010, 38(3): 43–49.
CAI Mei-yu, ZHANG Guo-fang, ZHOU Hai-bo, et al. Preparation, structural characterization and thermal behaviors of high-nitrogen energetic salts derived from polynitropyridone[J]. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2010, 38(3): 43–49.
- [37] ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LUO Yang, et al. Constant-volume combustion energy of the lead salts of 2HDNPPb and 4HDNPPb and their effect on combustion characteristics of RDX-CMDB propellant[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(3): 791–794.
- [38] 陈沛, 赵凤起, 罗阳, 等. 2-羟基和4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐的热行为、分解机理、非等温分解反应动力学及其在推进剂中的应用[J]. 化学学报, 2004, 62(13): 1197–1204.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal behavior, decomposition mechanism and non-isothermal decomposition reaction kinetics of lead salts of 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine and 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine and their application in propellant[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(13): 1197–1204.
- [39] 赵凤起, 高红旭, 罗阳, 等. 2HDNPPb 恒容燃烧能的测定及其在 RDX-CMDB 推进剂中的应用[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 280–283.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LUO Yang, et al. Determination on constant-volume combustion energy of 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine lead salt and its application in RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 280–283.
- [40] CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal behavior, non-isothermal decomposition reaction kinetics of copper(II) salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine and its application in propellant[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2005, 21(1): 100–103.
- [41] CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal decomposition behavior and non-isothermal decomposition reaction of copper(II) salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine oxide and its application in solid rocket propellant[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2004, 22(9): 1056–1063.
- [42] ZHANG Guo-fang, WANG Yong, YI Jian-hua, et al. Non-isothermal decomposition reaction kinetics of $K(2,4\text{-DNI})$ and $\text{Nd}(\text{4DNPO})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}[\text{C}]$ //2010 年火炸药技术学术研讨会论文集, 桂林. 2010: 897.
- [43] 赵凤起, 高红旭, 胡荣祖, 等. 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐在固体推进剂燃烧中的催化作用[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 86–88.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, HU Rong-zu, et al. Combustion energy determination of lead salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine and its catalysis for RDX-CMDB propellant combustion[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 86–88.
- [44] 赵凤起, 高红旭, 罗阳, 等. 含能复合催化剂对微烟推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 1–4.
ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LUO Yang, et al. Effect of novel energetic composite catalysts on combustion properties of minimum smoke propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 1–4.
- [45] Ritter H, Licht H H. Synthesis of reactions of dinitrated amino and diaminopyridines[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 585–590.
- [46] Fujimoto G. 4-Chloro-3,5-dinitro-2,6-lutidine: JP 32001727 [P]. 1957.

A Review on 3,5-Dinitrohydroxypyridines and Their Salts

ZHANG Guo-fang¹, YA-sen · Mu-sa¹, ZHAO Feng-qi², FAN Xue-zhong²

(1. Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education/School of Chemistry & Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The current development of three 3,5-dinitrohydroxypyridines (2-hydroxyl-3,5-dinitropyridine, 4-hydroxyl-3,5-dinitropyridine and 4-hydroxyl-3,5-dinitropyridine-N-oxide) derived metal and nonmetal salts concerning their syntheses, crystal structures, thermochemical properties and thermokinetic behaviors as well as their effects on combustion properties of cyclotrimethylene trinitramine-composite modified double based (RDX-CMDB) propellants was reviewed. It was founded that all lead and copper salts derived from these 3,5-dinitrohydroxypyridine compounds present catalytic effects on the combustion of RDX-CMDB propellants, of which the lead and copper salts of 2-hydroxyl-3,5-dinitropyridine (2HDNPPb/2HDNPPCu) composite catalyst is the best one. It is predicted that some candidates with better catalytic properties as burning-rate modifiers for combustion of solid propellants will be found, when more and more novel 3,5-dinitrohydroxypyridine derivatives and their energetic salts are synthesized and their catalytic efficiencies are evaluated.

Key words: organic chemistry; 3,5-dinitrohydroxypyridine; synthesis; crystal structure; research progress

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.030