

Research
Energetic Materials and Interdisciplinary Science—Article

构建二维层状结构的稠环含能材料——高能量与高稳定性的平衡

冯永安^{a,b}, 邓沐聪^b, 宋思维^b, 陈思同^b, 张庆华^{b,*}, Jean'ne M. Shreeve^{a,*}

^a Department of Chemistry, University of Idaho, Moscow, ID 83844-2343, USA

^b Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 September 2019

Revised 29 November 2019

Accepted 8 January 2020

Available online 10 June 2020

关键词

含能材料
稠环杂环化合物
二维层状结构
高能量
稳定性
感度

摘要

制造具有良好机械感度的高性能含能材料在过去几十年里一直是一项重大挑战, 因为这类蕴含巨大能量的材料存在内在的不稳定性。本文研究了一种极具潜力的稠环含能材料: 4-硝基-7-叠氨基-吡唑-[3,4-*d*]-1,2,3-三嗪-2-氧 (NAPTO)。这种物质具有不同寻常的二维 (2D) 层状结构, 其绝对结构已经单晶X射线衍射证实。研究显示, 这一结构新颖的含能物质具有惊人的能量[如爆速 (*D*) 高达 $9.12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 (*P*) 为 35.1 GPa]、优异的机械感度[撞击感度 (*IS*) 为 18 J 、摩擦感度 (*FS*) 为 325 N 、静电感度 (*EDS*) 为 0.32 J]和良好的热分解温度 ($203.2 \text{ }^\circ\text{C}$), 展示出高能量与低感度的双重优势。据我们所知, NAPTO 是首个具有二维层状结构的稠环含能材料。与此同时, 运用分子模拟分析了其在外界机械刺激下的稳定机制, 结果表明, 该含能材料超平的二维层状结构比其他结构更能有效地缓冲外界机械刺激, 从而将作用在材料上的机械能转化为晶体的层间滑动与压缩。本研究从实验和理论两个方面揭示了稠环二维层状结构在制造先进含能材料方面的巨大潜力。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

含能材料 (EM) 是一种特殊的能源材料, 可以快速地释放大量的化学能。自1863年诺贝尔征服硝化甘油以来, 含能材料给人类文明和社会领域的进步带来巨大贡献[1,2]。在过去的几十年里, 基于多样化的骨架, 如烷烃链、环烷烃链、芳香烃、张力-笼杂环、富氮杂环等, 已经有大量的含能材料[图1 (a)]被合成[3–20]。然而, 高能量的含能材料通常在遭受外界刺激时, 如撞击、摩擦、静电火花和热刺激时, 往往存在稳定性差的问题, 缺乏如低感炸药2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-trinitrotoluene, TNT) 或钝感炸药1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯

(1,3,5-triamino-2,4,6-trinitro benzene, TATB) 那样的安全性, 这就使得大多数的含能材料在生产、处理以及军民应用时都比较危险[21]。新报道的2,4,6-三氨基-5-硝基吡啶-1,3-二氧 (ICM-102) 是一种较好的钝感高能炸药, 但是它与水分子之间的强相互作用阻碍了其进一步应用 (脱水温度高达 $178 \text{ }^\circ\text{C}$) [22]。近年来, 科学家开始关注稠环型的含能材料, 因为这类物质具有共轭结构和良好的分子稳定性, 如2,9-二硝基三唑-[1,5-*d*:5',1'-*f*] 并1,2,3,4-四嗪 (DNDTT)、1,2,9,10-四硝基双吡啶-[1,5-*d*:5',1'-*f*] 并1,2,3,4-四嗪 (TNDPT) 以及3,6-二硝基吡啶-[4,3-*c*] 并吡啶-1,4-二氨基 (DNPPDA) [图1 (a)] [23–31]。这类化合物大多数表现出良好的热稳定性和优

* Corresponding author.

E-mail address: qinghuazhang@caep.cn (Q. Zhang), jshreeve@uidaho.edu (J.M. Shreeve).

异的爆轰性能，但是在遭受外界机械刺激时的不稳定性问题仍然没有得到完全解决。因此，寻求具有良好安全性的高能含能材料仍然是一项重大挑战。

二维(2D)层状结构通常被认为是有效的“能量转换器”，可以在材料受到强烈的外界机械刺激时将作用在块体材料上的机械能转化为晶体中层与层之间的相对运动。二维结构的这种特殊性能使得许多层状材料，如石墨、二硫化钼、六方氮化硼成为性能优异的固体润滑剂，并被广泛应用于关键的工程领域[32–36]。此外，理论研究表明，二维层状结构通过晶体内部层与层之间的滑动与压缩能够将作用在炸药材料上的机械能转化为分子间的相互作用能[37–41]。显然，二维结构非常适合设计含能材料，钝感高能炸药TATB就是一个很好的例子。但是，TATB的能量密度相对较低，其爆轰能量仅相当于广泛使用的军用高能炸药环四亚甲基四硝胺(cyclotetramethylene tetranitramine, HMX)的65% [42]。所以，为了获得许多新的兼具高能量密度、良好热稳定性及优异机械感度的高性能含能材料，通过合理设计高含能的稠环化合物，二维结构的能量转换功能可有效地稳定能量强大的稠环含能材料。然而，目前具有二维层

状结构的稠环含能材料还未见报道。

为此，我们报道了首个具有二维层状结构的稠环含能化合物4-硝基-7-叠氮基-吡唑-[3,4-*d*]-1,2,3-三嗪-2-氧(NAPTO)及其设计、合成与表征[图1(b)]。X射线单晶衍射显示，晶体结构中的二维层均是通过氢键和偶极-偶极相互作用构建而成。结果表明，NAPTO不仅展示出较高的爆轰能量(与HMX相当)，而且具有良好的机械感度(与TNT接近)和热稳定性，从而揭示了二维稠环结构在构建高性能含能材料方面的巨大优势。

2. 结果与讨论

2.1. NAPTO 的设计与合成

尽管含能材料专家对稠环含能材料进行了深入的研究，但设计具有二维层状结构的这类分子仍然面临巨大挑战。最近，我们小组报道了一种能量与HMX能量相当的有机起爆药6-硝基-7-叠氮基-吡唑[3,4-*d*]-1,2,3-三嗪-2-氧(6-nitro-7-azido-pyrazol[3,4-*d*]-1,2,3-triazine-2-oxide, ICM-103) [43]，其对机械刺激的极高敏感性可部分归因于混合型的 π - π 堆积模式。仔细检查ICM-103的分子结构后，发现ICM-103中的硝基(NO_2)和叠氮化物(N_3)基团分别带有部分负电荷和部分正电荷，与此同时， $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 基团分别是潜在的氢键(HB)受体和氢键供体。如果 NO_2 和 $\text{N}-\text{H}$ 基团彼此交换位置，则由于形成了呈“交叉型”配置的两组分子间相互作用(氢键和偶极-偶极相互作用)，因此可用于构建类似于TATB那样的二维层状结构(图2)，从而可能使新物质NAPTO具有良好的机械感度。此外，经基团位置交换后，NAPTO中的 NO_2 和 N_3 将位于母体环的异侧，这将有助于增加分子的稳定性。理论计算表明，新设计的NAPTO存在长期以来追求的二维结构，随后，这一思路在理论上首先得到证实(见Appendix A中的S1部分)。

NAPTO的合成较ICM-103复杂(图3)。首先，根据文献[44,45]报道的方法合成4-氨基-3-氰基吡唑(图3中化合物1)，将其与叠氮化钠一起投入二甲基甲酰胺(DMF)溶液中，以二甲胺盐酸盐作为催化剂，可以67%的产率得到化合物2。然后，将化合物2加入发烟硝酸(HNO_3)与98%硫酸(H_2SO_4)混合的溶液中，在0~5 °C下搅拌2 h，再加热到50 °C反应4 h，得到清澈的黄-红色溶液。最后，加入冰块稀释后，使用乙酸乙酯萃取，经缓慢蒸发可得NAPTO的棕色单晶(见Appendix A中的S2部分)。

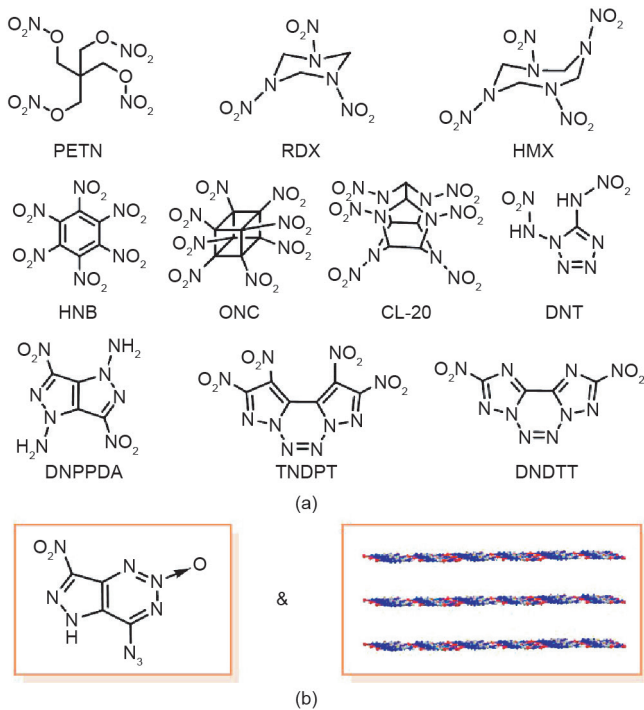


图1. (a) 基于多样性骨架构建的各种高性能含能材料; (b) 本文报道的一种具有二维层状结构的稠环含能材料。PETN: 季戊四醇四硝酸酯; RDX: 环三亚甲基三硝铵; HMX: 环四亚甲基四硝胺; HNB: 六硝基苯; ONC: 八硝基立方烷; CL-20: 六硝基六氮杂异伍兹烷; DNT: 1,5-二硝胺基四唑。

2.2. 单晶结构

NAPTO的结构通过红外光谱 (IR)、核磁共振 (NMR) 和元素分析得到充分表征 (见Appendix A中的S2部分), NAPTO的准确结构通过X射线单晶衍射证实。详细的晶体学数据和精修方法可在Appendix A中的S3部分找到。NAPTO晶体属于正交晶系, 在 $Pnma$ 空间群, 每个晶胞中含有4个分子。NAPTO中所有原子 (包括H原子与 NO_2 、 N_3 和 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 等基团) 都精确地位于同一个平面内, 呈现完全平的分子构型, 其平面性超过了所有已知的稠环含能分子。

在晶体结构中, 每个分子通过 O1-H9-N9 (键长 1.93 \AA) 和 N4-H9-N9 (键长 2.57 \AA) 两个氢键与两个相邻的分子连接形成无限延伸的一维 (1D) 链 (图4)。相邻的一维链进一步通过 NO_2 基团的O原子与 N_3 基团的N原子之间的偶极-偶极相互作用自组装成二维 (2D) 平面, O原子与N原子之间的相互作用距离为 2.781 \AA (图4)。众所周知, NO_2 基团由于较强的吸电子特性而带有部分负电荷, 前期研究表明, N_3 基团带

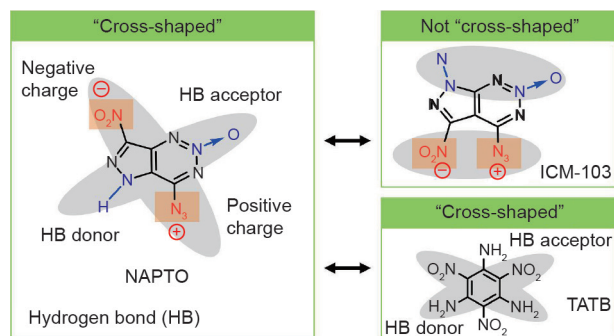


图2. NAPTO的设计及其“交叉型”配置。

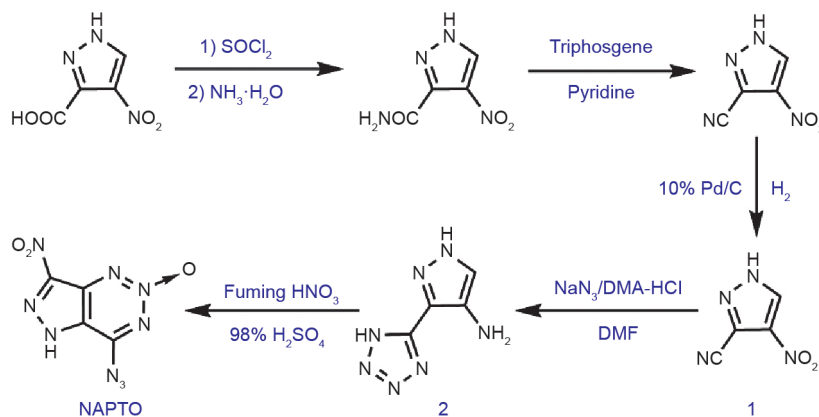


图3. NAPTO的合成。DMA: 二甲胺盐酸盐。

有部分正电荷[11], 这使 N_3 基团能够较为强烈地吸引带负电荷的 NO_2 基团, 从而形成较强的偶极-偶极相互作用。随后, 沿着 $[010]$ 方向的二维平面基于 π - π 相互作用逐层堆积, 形成类似于石墨的超分子结构 (图4)。最终, NAPTO呈现层状的 π - π 堆积结构, 即超平的二维层状结构。相对于已报道的传统含能材料[HMX、八硝基立方烷 (octanitrocubane, ONC)、六硝基六氮杂异伍兹 (hexanitrohexaazaisowurtzitane, CL-20) 和六硝基苯 (hexanitrobenzene, HNB)]及近期报道的稠环含能材料 (DNDTT、TNDPT、DNPPDA), 该材料具有潜在的“能量转换器”优势。NAPTO的层间距为 2.855 \AA , 预示更为紧密的 π - π 堆积作用。另外, NAPTO具有较高的晶体密度 ($1.852 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 这与预测的密度 ($> 1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 见Appendix A中的S1部分) 相一致, 满足高能炸药在密度方面的要求 ($\leq 1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [40,41]。

2.3. 能量

能量水平是含能材料最关键的性质, 因为它决定了材料对外做功的效率。含能材料的能量特性通常由两个重要的爆轰参数表示, 即爆速 (D) 和爆压 (P)。根据经典的C-J方程, 这两个参数主要取决于炸药的密度和生成热[46–48]。生成热可通过使用Gaussian09 (D.01版本) 程序套件基于高精度的理论方法获得 (见Appendix A中的S4部分)。如表1所示, NAPTO的计算生成热为 $3.47 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 明显高于传统含能材料, 如TNT ($0.24 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)、环三亚甲基三硝胺 (RDX, $0.34 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) 和HMX ($0.35 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)。此外, NAPTO具有较高的晶体密度, 温度为 296 K 时的密度为 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。这比广泛使用的RDX ($1.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 高, 与HMX的密度

($1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 接近。

根据密度和生成热, 使用EXPLO5 (6.02版本) 程序评估了NAPTO的爆轰性能。计算结果与预期情况一致, NAPTO显示出较高的爆轰性能, 且计算获得的爆速和爆压分别为 $9.12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35.1 GPa (表1), 超过了两个最广泛使用的含能材料, 即TNT ($7.45 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 23.5 GPa) 和RDX ($8.75 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 34.7 GPa)。尤其是NAPTO的爆速与HMX的 ($9.10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$) 几乎相等, 表明NAPTO具有与HMX相当的高能量。换句话说, NAPTO是用作高性能含能材料的良好候选物质, 其能量可与当今在役的最强大的含能材料媲美。

2.4. 热稳定性

由于非同寻常的二维层状结构, NAPTO的稳定性 (包括热稳定性和机械感度) 特别受关注。热稳定性对于含能材料的安全性至关重要, 因为它反映了在外部热加载下含能材料发生意外燃烧或爆炸的难易程度。通常, 实际应用中需要高于 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的耐热性[49]。但是在大多数情况下, 蕴含大量能量的含能材料在热力学上是不稳定的。鉴于NAPTO具有与HMX相当的能量密度,

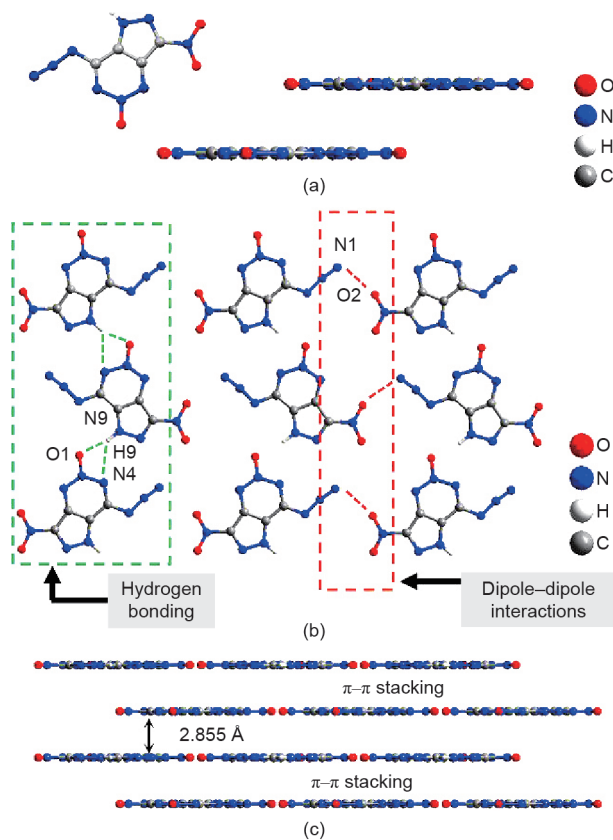


图4. (a) NAPTO的晶体结构及超分子构型; (b) NAPTO晶体层中的分子间相互作用; (c) NAPTO基于 π - π 相互作用的三维 (3D) 结构。

而NAPTO的异构体ICM-103的分解温度 ($160.3 \text{ }^\circ\text{C}$) 相对较低, 因此需要关注NAPTO的热稳定性。为此, 使用差示扫描量热法 (DSC) 和热重分析 (TG) 来评估NAPTO的热稳定性 (见Appendix A中的S6部分)。如Appendix A中的图S9所示, NAPTO的热分解起始温度为 $203.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰值温度为 $214.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 起始分解温度明显高于异构体ICM-103 ($160.3 \text{ }^\circ\text{C}$), 且几乎与两种最强大的炸药, 即RDX ($204.5 \text{ }^\circ\text{C}$) 和CL-20 ($195.0 \text{ }^\circ\text{C}$) 相当 [30]。这证明了NAPTO在实际使用中具有良好的热稳定性。与ICM-103相比, NAPTO的二维结构在其良好的热稳定性方面可能起着关键作用, 这可能归因于晶体层内存在的强大氢键和偶极-偶极相互作用。

2.5. 机械感度

对外部机械刺激 (如撞击、摩擦和静电火花) 所表现出的稳定性对于含能材料来说也至关重要。研究中使用德国联邦材料研究与试验研究所 (Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung, BAM) 的方法测试了NAPTO的机械感度 (见Appendix A中的S7部分), 结果见表1。NAPTO的撞击、摩擦和静电火花感度分别为 18.0 J 、 325 N 和 0.32 J 。如图5所示, 在爆速大于 $9.0 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 的范围内, NAPTO的感度优于所有已报道的含能材料, 包括传统炸药 [如CL-20、ONC、4,4-二硝基偶氮呋喃 (4,4-dinitroazoxyfuran, DNOAF)] 和新型稠环炸药 [如DNDTT、1,3,4,6-四硝基-1,4-二氢吡唑并[4,3-c]吡唑 (TNDPP)、6-氨基-四唑并[1,5-b]1,2,4,5-四嗪-4,7-N-二氧化物 (ATTDO) 和TNDPT]。显然,

表1 NAPTO及几种典型含能材料的物化参数及含能性质

Items	TNT	RDX	HMX	NAPTO
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	227.13	222.12	296.16	223.02
N (%)	18.50	37.84	37.84	56.50
Ω_{CO_2} (%)	-73.97	-21.61	-21.61	-39.44
ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.65	1.82	1.89	1.85
$\Delta_f H_m$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0.24	0.34	0.35	3.47
D ($\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$)	7.45	8.75	9.10	9.12
P (GPa)	23.5	34.7	39.0	35.1
IS (J)	15.0	7.5	7.0	18.0
FS (N)	353	120	112	325
EDS (mJ)	0.37	0.15	0.10	0.32
T_{dec} ($^\circ\text{C}$)	240.0	204.5	275.0	203.2

M : formula weight; N : nitrogen content; Ω_{CO_2} : oxygen balance; ρ : crystal density; $\Delta_f H_m$: heat of formation; D : calculated detonation velocities; P : calculated detonation pressure; IS: impact sensitivity; FS: friction sensitivity; EDS: electrostatic discharge sensitivity; T_{dec} : decomposition temperature.

NAPTO的机械感度较HMX的(7.0 J、112 N、0.10 J)要好,几乎与TNT的机械感度(15.0 J、353 N、0.37 J)相当。总体来说,NAPTO不仅具有可与HMX相媲美的高爆轰能量,而且具有与TNT接近的优异的机械刺激稳定性。考虑NAPTO(猛炸药)和ICM-103(起爆药)的能量几乎相等,但它们的机械感度却存在明显差异(IS = 18.0 J和FS = 325 N相对IS = 4.0 J和FS = 60 N),我们有理由认为这种二维层状结构在提高炸药安全性方面具有重要作用。

2.6. 稳定性机制

为了深入理解NAPTO的稳定机制,我们采用分子模拟方法研究了超平二维层状结构对外界机械刺激响应情况(见Appendix A中的S8部分)[39]。

如图6可知:①在模拟的外力作用下,NAPTO的晶

体层发生滑动和压缩,这导致晶体内相邻层[图6(a)~(c)、(g)、(h)]之间的相互作用能发生变化(不引

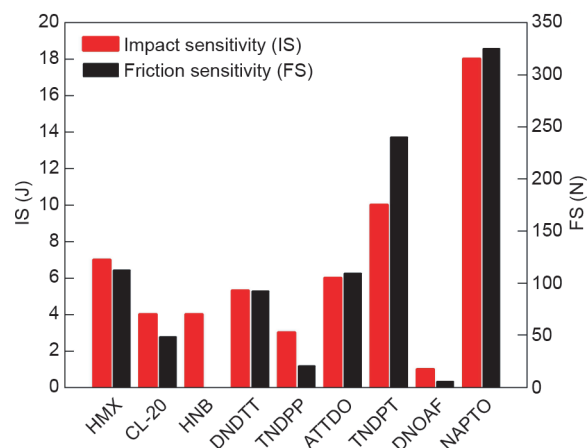


图5. NAPTO和8种高性能含能材料的撞击感和摩擦感的比较(爆速 $\leq 9.0 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$)。

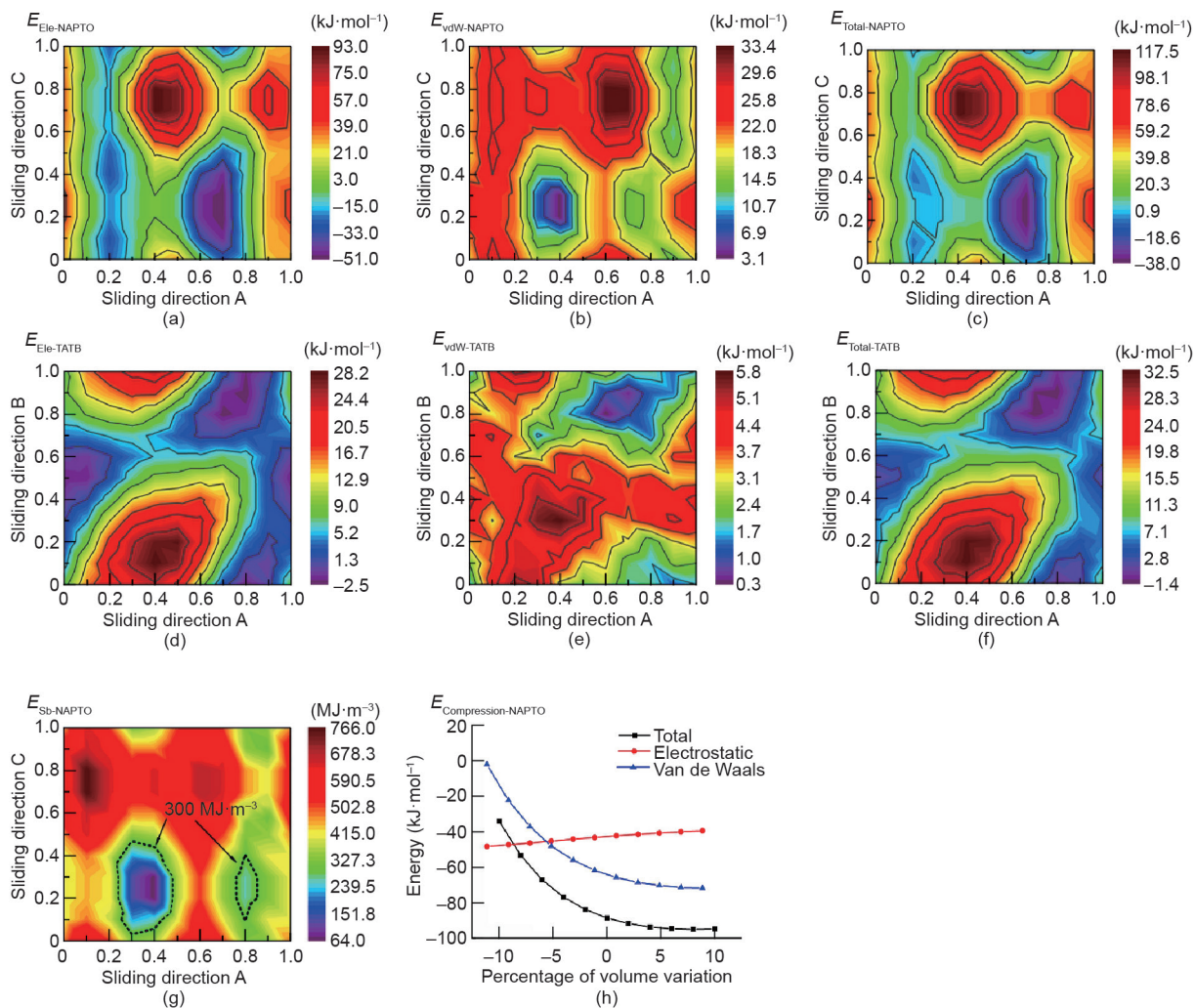


图6. (a~c)分别为NAPTO的静电相互作用能($E_{\text{Ele-NAPTO}}$)、范德华相互作用能($E_{\text{vdW-NAPTO}}$)及总相互作用能($E_{\text{Total-NAPTO}}$),单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (d~f)分别为TATB的静电相互作用能($E_{\text{Ele-TATB}}$)、范德华相互作用能($E_{\text{vdW-TATB}}$)及总相互作用能($E_{\text{Total-TATB}}$),单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (g) NAPTO的滑移能垒($E_{\text{Sb-NAPTO}}$),单位为 $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$; (h) NAPTO的压缩能($E_{\text{Compression-NAPTO}}$),单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

起化学变化), 说明NAPTO晶体能吸收一定量的机械能, 从而在一定程度上阻止晶体的分解。其中, 滑动作用可吸收 $155.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的机械能[图6 (c)], 而压缩作用可吸收 $60.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [图6 (h)], 这表明, 超平二维结构的降感机理可以用层间滑动和压缩引起的能量耗散来解释, 其中晶体层滑动贡献了大约72%的能量耗散能力。②在晶体层滑动过程中, 范德华相互作用的变化幅度仅为 $30.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 远小于静电相互作用的变化幅度 ($144.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 说明静电相互作用对总相互作用能的影响更大。③如图6 (c)、(f) 所示, NAPTO的总层间相互作用能为 $-38.0\sim 117.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (变化幅度为 $155.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 相比之下, TATB (能量仅为HMX能量的65%的钝感层状炸药) 的总相互作用能为 $-1.4\sim 32.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (变化幅度为 $33.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 表明在外部机械刺激下, NAPTO比TATB能吸收更多的机械能。也就是说, 超平结构有更大的储能潜力, 从而使含能材料能够在非常高的能量水平下仍保持良好的机械感度, 这与实验结果 (表1) 是一致的, 并通过计算的滑动势垒 [E_{sb} , 图6 (g)] 进一步证实了这一点, 即在 $300 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下的 E_{sb} 区域, NAPTO对应的面积小于TATB, 但远大于HMX [39]。

为了进一步深入理解降感机理, 使用Hirschfeld表面和二维指纹图研究其层内和层间相互作用 (图7)。通常用Hirschfeld表面的形状和表面红点的分布来表征二维材料的滑动和压缩特性。优先选用沿表面边缘有红点的片状形状, 因为它们通常代表平面共轭分子结构、相对较强的层内分子间相互作用和较弱的层间分子间相互作用。理论上, 具有这些特性的结构更有利于滑动和压缩。

图7 (a) 表明, 只有具有大量较强氢键的含能材料具有上述片状形状和红点分布特性 [如TATB、3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱 (3,3'-diamino-4,4'-azofurazan, DAAzF)、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (1,1-diamino-2,2-dinitroethene, FOX-7) 和3,5-二硝基吡嗪-2,6-二氨基-1-氧 (3,5-dinitropyrazine-2,6-diamine-1-oxide, LLM-105)], 而其他没有氢键或仅包含少数氢键的含能材料不具有这些特性 (如TNT、HMX和CL-20)。因此, 对于NAPTO展现的与TATB相似的Hirschfeld表面, 令人惊讶, 因为它的结构中只有一个氢原子, 属于氢键极少的含能分子。借助2D指纹图 [图7 (b)] 可以看出, 虽然氢键很少, 但NAPTO晶体层内仍存在较强的相互作用, 层间存在较弱的层间分子间相互作用。在相

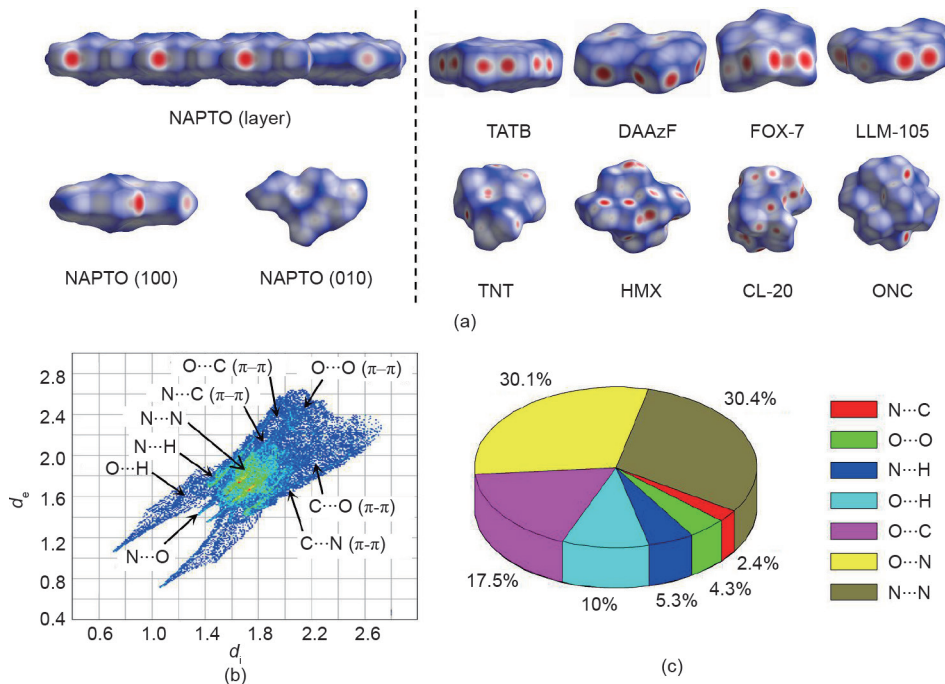


图7. (a) NAPTO、5种较低能量炸药 (TATB、DAAzF、FOX-7、LLM-105和TNT) 和3种高性能炸药 (HMX、CL-20、ONC) 的Hirschfeld表面; (b) NAPTO的二维指纹图; (c) 单个原子对Hirschfeld表面的贡献百分数。

邻的层内分子间, $O\cdots H$ 、 $N\cdots H$ 、 $N\cdots O$ 是主要的分子间相互作用模式, 它们的作用距离分别是1.93 Å、2.57 Å、2.78 Å, 比 $O + H$ (2.65 Å)、 $N + H$ (2.70 Å) 和 $N + O$ (3.17 Å) 的范德华半径之和要短得多, 这表明层内分子间相互作用较强, 且这些相互作用占总分子间相互作用的45.4% [图7 (c)]。在层间, 占主导地位的相互作用力是源于 $O\cdots O$ 、 $O\cdots C$ (及 $C\cdots O$)、 $N\cdots C$ (及 $C\cdots N$) 等相对较弱的 π - π 相互作用, 它们占分子间相互作用总量的24.2%, 明显低于层内分子间相互作用的占比[图7 (c)]。基于上述相互作用体系, 刚性分子层通过较强的层内相互作用形成, 再加上层间相对较弱的相互作用, 使得层间滑动和压缩成为可能。

3. 总结

综上所述, 设计和构建稠环二维结构是一种非常有效地平衡能量和安全性的方法。通过重新排列已有高性能含能材料的含能基团, 运用氢键和偶极-偶极诱导作用可获得一种类石墨结构的稠环含能材料NAPTO。X射线单晶衍射表明, NAPTO具有超平的二维层状结构(层间 π - π 紧密堆积, 层间距仅为2.883 Å), 这在含能材料领域是非常罕见的。EXPLO5 (6.02版本) 计算程序、DSC-TG分析和BAM方法的表征结果显示, NAPTO具有较高的爆轰性能(爆速为 $9.12 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为35.1 GPa)、良好的热稳定性(203.2 °C)以及对外界刺激较低的机械感度(IS为18 J、FS为325 N、EDS为0.32 J)。通过对其可能的稳定机制进行详细的理论研究, 可知NAPTO的二维层状结构能够有效地缓冲外界刺激, 从而平衡NAPTO的高能量和良好的机械感度。简言之, 通过对含能基团(如 NO_2 和 NH)的排列进行细微调整, 含能材料的晶体堆积发生了重大变化(从 π - π 混杂堆积到二维超平堆积), 进而导致材料宏观性质(如机械感度和热稳定性)的巨大差异。研究表明, 本文所提出的构建稠环二维层状结构策略在发现新的高能量和稳定性更好的先进含能材料方面显示出巨大潜力。

致谢

本研究获得科学挑战计划(TZ2018004)、国家自然科学基金(21875228、21905258)的支持, 在此一并感谢。

Compliance with ethics guidelines

Yongan Feng, Mucong Deng, Siwei Song, Sitong Chen, Qinghua Zhang, Jean' ne M. Shreeve declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.01.013>.

References

- [1] Klapötke TM. Structure and bonding: high energy density materials. Berlin: Springer; 2007. p. 36–7.
- [2] Agrawal JP. High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. p. 1–2.
- [3] Eiland PF, Pepinsky R. The crystal structure of cyclotetramethylene tetranitramine. *Z Krist-Cryst Mater* 1954;106(16):273–98.
- [4] Choi CS, Prince E. The crystal structure of cyclotrimethylenetrinitramine. *Acta Crystallogr B* 1972;28(9):2857–62.
- [5] Simpson RL, Urtiew PA, Ornellas DL, Moody GL, Scribner KJ, Hoffman DM. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate. *Propellants Explos Pyrotech* 1997;22(5):249–55.
- [6] Zhang MX, Eaton PE, Gilardi R. Hepta- and octanitrocubanes. *Angew Chem Int Ed* 2000;39(2):401–4.
- [7] Eremets MI, Gavriluk AG, Trojan IA, Dzivenko DA, Boehler R. Single-bonded cubic form of nitrogen. *Nat Mater* 2004;3(8):558–63.
- [8] Zhurova EA, Stash AI, Tsirelson VG, Zhurov VV, Bartashevich EV, Potemkin VA, et al. Atoms-in-molecules study of intra- and intermolecular bonding in the pentaerythritol tetranitrate crystal. *J Am Chem Soc* 2006;128(45):14728–34.
- [9] Zhurova EA, Zhurov VV, Pinkerton AA. Structure and bonding in b-HMX characterization of a trans-annular NN interaction. *J Am Chem Soc* 2007;129(45):13887–93.
- [10] Joo YH, Shreeve JM. High-density energetic mono- or bis(oxy)-5-nitroiminotetrazoles. *Angew Chem Int Ed* 2010;49(40):7320–3.
- [11] Klapötke TM, Martin FA, Stierstorfer J. C2N14: an energetic and highly sensitive binary azidotetrazole. *Angew Chem Int Ed* 2011;50(18):4227–9.
- [12] Raza Z, Pickard CJ, Pinilla C, Saitta AM. High energy density mixed polymeric phase from carbon monoxide and nitrogen. *Phys Rev Lett*. 2013;111(23):235501.
- [13] Fischer D, Klapötke TM, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: high sensitivity and superior explosive performance. *Angew Chem Int Ed* 2015;54(35):10299–302.
- [14] Bennion JC, Chowdhury N, Kampf JW, Matzger AJ. Hydrogen peroxide solvates of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane. *Angew Chem Int Ed* 2016;55(42):13118–21.
- [15] Xia K, Sun J, Pickard CJ, Klug DD, Needs RJ. Ground state structure of high-energy-density polymeric carbon monoxide. *Phys Rev B* 2017;95: 144102.
- [16] Yu Q, Yin P, Zhang JH, He CL, Imler GH, Parrish DA, et al. Pushing the limits of oxygen balance in 1,3,4-oxadiazoles. *J Am Chem Soc* 2017;139(26):8816–9.
- [17] Zhang WQ, Zhang JH, Deng MC, Qi XJ, Nie FD, Zhang QH. A promising high-energy-density material. *Nat Commun* 2017;8:1–7.
- [18] Zhang C, Sun CG, Hu BC, Yu CM, Lu M. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo-N₅⁻* in $(\text{N}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$. *Science* 2017;355(6323):374–6.
- [19] Xu YG, Wang Q, Shen C, Lin QH, Wang PC, Lu M. A series of energetic metal pentazolate hydrates. *Nature* 2017;549(7670):78–81.
- [20] Yang C, Zhang C, Zheng ZS, Jiang C, Luo J, Du Y, et al. Synthesis and characterization of cyclo-pentazolate salts of NH_4^+ , NH_3OH^+ , N_2H_5^+ , $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$, and $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$. *J Am Chem Soc* 2018;140(48):16488–94.
- [21] Zhang CY. Origins of the energy and safety of energetic materials and of the energy & safety contradiction. *Propellants Explos Pyrotech* 2018;43(9):855–6.
- [22] Wang Y, Liu YJ, Song SW, Yang ZJ, Qi XJ, Wang KC, et al. Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach. *Nat Commun* 2018;9(2444):1–11.

- [23] Thottempudi V, Forohor F, Parrish DA, Shreeve JM. Tris(triazolo)benzene and its derivatives: high-density energetic materials. *Angew Chem Int Ed* 2012;51(39):9881–5.
- [24] Chavez DE, Bottaro JC, Petrie M, Parrish DA. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1,2,3,4-tetrazine ring system. *Angew Chem Int Ed* 2015;54(44):12973–5.
- [25] Klenov MS, Guskov AA, Anikin OV, Churakov AM, Strelenko YA, Fedyanin IV, et al. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-tetraoxide (TTTO). *Angew Chem Int Ed* 2016;55(38):11472–5.
- [26] Yin P, Zhang JH, Mitchell LA, Parrish DA, Shreeve JM. 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-*c*]pyrazole-based multipurpose energetic materials through versatile Nfunctionalization strategies. *Angew Chem Int Ed* 2016;55(41):12895–7.
- [27] Thottempudi V, Yin P, Zhang JH, Parrish DA, Shreeve JM. 1,2,3-triazolo[4,5-*e*]furazano[3,4-*b*]pyrazine 6-oxide—a fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials. *Chemistry* 2014;20(2):542–8.
- [28] Schulze MC, Scott BL, Chavez DE. A high density pyrazolo-triazine explosive (PTX). *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015;3(35):17963–5.
- [29] Piercey DG, Chavez DE, Scott BL, Imler GH, Parrish DA. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-oxide. *Angew Chem Int Ed* 2016;55(49):15315–8.
- [30] Tang YX, Kumar D, Shreeve JM. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine. *J Am Chem Soc* 2017;139(39):13684–7.
- [31] Chavez DE, Parrish DA, Mitchell L, Imler GH. Azido and tetrazolo 1,2,4,5-tetrazine N-oxide. *Angew Chem Int Ed* 2017;56(13):3575–8.
- [32] Singer IL, Pollock HM. *Fundamentals of friction: macroscopic and microscopic processes*. Braunlage: Springer Science+Business Media Dordrecht; 1991. p. 238–41.
- [33] Dienwiebel M, Verhoeven GS, Pradeep N, Frenken JWM. Superlubricity of graphite. *Phys Rev Lett* 2004;92(12):126101.
- [34] Lee C, Li QY, Kalb W, Liu XZ, Berger H, Carpick RW, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets. *Science* 2010;328(5974):76–80.
- [35] Liu Z, Yang JR, Grey F, Liu JZ, Liu YL, Wang YB, et al. Observation of microscale superlubricity in graphite. *Phys Rev Lett* 2012;108(20):205503.
- [36] Koren E, Lortscher E, Rawlings C, Knoll AW, Duerig U. Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts. *Science* 2015;348(6235):679–83.
- [37] Zhang C. Investigation of the slide of the single layer of the 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystal: sliding potential and orientation. *J Phys Chem B* 2007;111(51):14295–8.
- [38] Zhang C. Computational investigation on the desensitizing mechanism of graphite in explosives versus mechanical stimuli: compression and glide. *J Phys Chem B* 2007;111(22):6208–13.
- [39] Zhang CY, Wang XC, Huang H. π -stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli. *J Am Chem Soc* 2008;130(26):8359–65.
- [40] Ma Y, Zhang AB, Zhang CH, Jiang DJ, Zhu YQ, Zhang CY. Crystal packing of lowsensitivity and high-energy explosives. *Cryst Growth Des* 2014;14(9):4703–13.
- [41] Zhang CY, Jiao FB, Li HZ. Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials. *Cryst Growth Des* 2018;18(10):5713–26.
- [42] Dong H. The development and countermeasure of high energy density materials. *Chin J Energy Mater* 2004;12:1–12.
- [43] Deng MC, Feng YA, Zhang WQ, Qi XJ, Zhang QH. A green metal-free fused-ring initiating substance. *Nat Commun* 2019;10(1):1–8.
- [44] Semeraro T, Mugnaini C, Manetti F, Pasquini S, Corelli F. Practical synthesis of novel purine analogues as Hsp90 inhibitors. *Tetrahedron* 2008;64(49):11249–55.
- [45] Squarcialupi L, Falsini M, Catarzi D, Varano F, Betti M, Varani K, et al. Exploring the 2- and 5-positions of the pyrazolo[4,3-*d*]pyrimidin-7-amino scaffold to target human A1 and A2A adenosine receptors. *Bioorg Med Chem* 2016;24(12):2794–808.
- [46] Kamlet MJ, Jacobs SJ. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C–H–N–O explosives. *J Chem Phys* 1968;48(1):23–35.
- [47] Kamlet MJ, Ablard JE. Chemistry of detonations. II. Buffered equilibria. *J Chem Phys* 1968;48(1):36–42.
- [48] Kamlet MJ, Dickinson C. Chemistry of detonations. III. Evaluation of the simplified calculational method for Chapman-Jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information. *J Chem Phys* 1968;48(1):43–50.
- [49] Fischer D, Klapotke TM, Stierstorfer J. Potassium 1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolate: a primary explosive with fast detonation and high initiation power. *Angew Chem Int Ed* 2014;53(31):8172–5.