

Views & Comments

五唑阴离子——前行中的新一代高含能材料

林秋汉, 王鹏程, 许元刚, 陆明

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

五唑, 作为氮杂五元环中最后被发现的结构单元, 备受学术界的关注[1,2], 五唑中的五个氮原子以N-N和N=N键形成的五元环结构具有芳香性, 从而使其具有较好的热稳定性[3], 以其为基础合成得到的多数金属盐和非金属盐的分解温度均高于100 °C, 这是除N₂、N₃⁻之外, 唯一一个常温稳定的全氮结构[4-7]。以五个氮原子相连的链状N₅⁺, 早在1921年就被合成出来[6,8], 但是由于其不具备芳香性, 分解温度低于0 °C (图1)。

氮杂五元环被广泛应用于含能材料, 吡啶、咪唑、三唑、四唑等五元环常作为含能化合物的骨架结构, 通过在骨架上进行含能基团的修饰合成出了成千上万的性能各异的含能材料。五唑作为唑类化合物的一个最终成员, 同样不可缺少地被期望作为一类新型的含能材料。现如今, 合成得到的常温稳定的五唑化合物包括其金属盐[9-12]、非金属盐[13-16]、配位聚合物[17]、多孔无机骨架[18-20]等 (图2)。

然而, 与其他五元环相比, 现如今并没有功能基团 (如-NO₂、-NNO₂、-NH₂、-N=N-等) 取代的五唑化合

物被合成出来, 这可能是由于五唑环本身的不稳定性导致的, 芳香五唑环在一些强酸、强碱环境下会逐渐开环, 分解为N₂和N₃⁻, 因此, 对五唑环的基团修饰较为困难。然而, 这并不能说明不存在该类化合物。基团修饰的五唑将是五唑化学的一个重要方向。

含能材料领域, 基于五唑的大量金属盐和非金属盐已被合成出来。在一定的温度下, 即使微量的五唑金属盐样品也可产生热爆炸, 这毫无疑问地说明五唑金属盐具有含能特性。通过计算发现, N₅⁻释放的化学键能量为46.4 kJ·g⁻¹, 高于N₃⁻释放的化学键能量(24.9 kJ·g⁻¹) [21], 能量提高了86.3%。相较于五唑非金属盐的低密度而言, 其金属盐具有较高的密度。含水的五唑金属盐密度相对较低, 重金属 (如银、铜、钡) 的五唑金属盐密度较高, 其原因是金属离子在增加密度方面起到了很大的作用。然而重金属离子对能量的贡献很小, 且部分金属盐是水合物, 水在爆炸反应过程中吸收热量, 因此这些高密度的五唑重金属盐并没有较高的能量。但如果与另一个全氮阴离子叠氮根相比较, 能量提高显著。考虑金属盐, 以钠盐为例, 将叠氮化钠


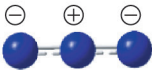
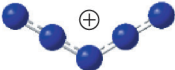

Compound	N ₂ [6]	N ₃ ⁻ [7]	N ₅ ⁺ [6]	N ₅ ⁻ [6]
Structure				
Year of discovery	1772	1890	1999	2002
Stability	Very stable	Very stable	Unstable	Stable

图1. 全氮结构的发现年份及其稳定性。

与无水五唑钠比较, 其释放的能量分别为 $16.1 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $34.9 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 理论上五唑钠的化学能量提高了116.8%。叠氮金属盐常作为起爆药使用, 最典型的是 $[\text{Pb}(\text{N}_3)_2]$ [22,23]。与 $[\text{Pb}(\text{N}_3)_2]$ 相比, 无水的五唑金属盐具有更高的能量, 且无铅等对环境有害的重金属, 它们将在绿色无毒的高能起爆药领域具有广泛的应用前景(表1)。

而非金属盐, 作为一类真正意义上的含能材料, 目前已经合成出了十几种(表2), 这些化合物的密度和生成热由Gaussian 09软件(Gaussian公司, 美国)计算得到; 根据计算得到的密度和生成热数据导入EXPLO5™软件(OZM Research s.r.o, 克罗地亚), 计算得到它们的爆轰性能。从表2的数据可以看出[24], 五唑化合物的密度都不高, 但由于其具有较高的生成热, 它们也具有了较好的爆轰性能, 但总体而言, 其爆轰性能与传统的C-H-O-N含能材料相比, 并没有质的飞跃, 这可能

是由于五唑环固有的低密度特性导致的。专家们预测, 全氮材料才是具有超高能量的新一代含能材料, 因此是多年来含能材料学者们试图合成的一个目标化合物。但是, 由于全氮化合物的组装需要超低温、高压等极端条件, 目前尚无稳定的全氮化合物被组装合成出来。在合成得到的五唑非金属盐中, 铵盐和胍盐的氮含量已超过了95%, 接近全氮材料。羟胺盐的NO含量也超过了96%, 由于氧原子的作用, 羟胺盐的密度有了一定的提高, 因此也具有不错的计算数据。目前合成得到的五唑非金属盐中, 性能最好、最具有应用前景的是胍盐和羟胺盐。

从我们计算的数据可以看出, 铵盐和胍盐爆轰性能是相当不错的, 已经接近了目前实测数据最高的炸药——CL-20。而南京理工大学Yang等[24]和美国南加州大学的Christe等[25]所计算的数值更是超过了

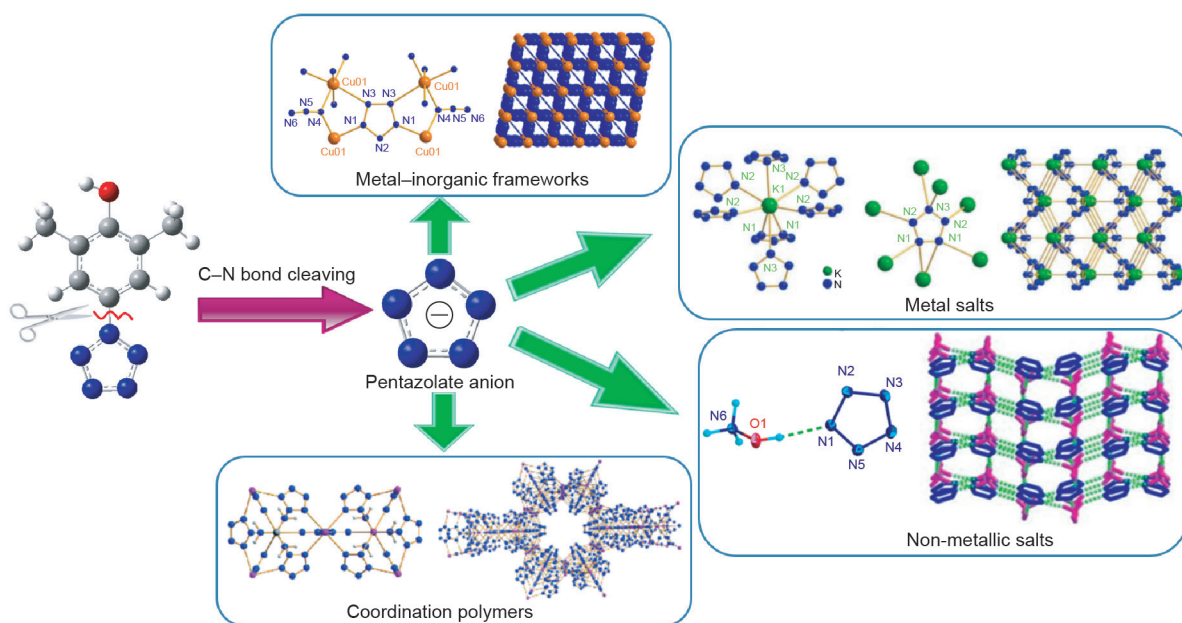


图2. 已开发得到各种类型的五唑衍生物。

表1 Ag·N₅、K·N₅、[Na₈(N₅)₈(H₂O)₃]_n和Pb(N₃)₂的部分理化性能比较

Compound	T_d (°C)	d_m (g·cm ⁻³)	OB (%)	N (%)	D (km·s ⁻¹)	P_d (GPa)
Ag·N ₅	98.0	3.015	-4.5	39.37	7.782	34.7
K·N ₅	109.7	2.002	-7.3	64.17	6.977	20.9
[Na ₈ (N ₅) ₈ (H ₂ O) ₃] _n	129.0	1.301	-8.0	70.19	5.011	8.8
Pb(N ₃) ₂	315.0	4.800	-11.0	28.90	5.877	33.4

T_d : Decomposition temperature; d_m : density; OB: CO oxygen balance, an index of the deficiency or excess of oxygen in a compound required to convert all C into CO and all H into H₂O; N: nitrogen content; D : detonation velocity; P_d : detonation pressure.

For a compound with the molecular formula of C_aH_bN_cO_d (without crystal water), $\text{OB} = 1600[(d-a-b/2)/M_w]$ (M_w : molecular weight of salt).

表2 NH₄·N₅、N₂H₅、NH₃OH·N₅、RDX、HMX和CL-20的理化性能比较

Compound	T_d (°C)	d_m (g·cm ⁻³)	OB (%)	N (%)	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)/ ΔH_m° (kJ·g ⁻¹)	D (km·s ⁻¹)	P_d (GPa)
NH ₄ ·N ₅	106.3	1.519	-36.40	95.42	269.1/3.06	7.757/9.280	23.20/27.29
N ₂ H ₅ ·N ₅	99.6	1.618	-38.80	80.75	429.6/4.17	8.796/10.400	30.80/37.00
NH ₃ OH·N ₅	105.5	1.636	-15.40	95.11	327.6/3.15	9.005/9.930	32.70/35.80
RDX	207.0	1.806	0	37.84	80.0/0.36	8.795	34.90
HMX	287.0	1.905	0	37.84	74.8/0.25	9.144	39.20
CL-20	257.0	2.040	10.96	38.36	460.0/1.05	9.600	43.00

RDX: 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclo-hexane; HMX: 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocane; CL-20: hexanitrohexaazaisowurtzitan; T_d : decomposition temperature; d_m : density; OB: CO oxygen balance; N: nitrogen content; ΔH_f° : molar enthalpy of the formation of salt (kJ·mol⁻¹); ΔH_m° : enthalpy of the formation of ionic salts per gram (kJ·g⁻¹); D : detonation velocity, where values after slashes are from Ref. [24]; P_d : detonation pressure, where values after slashes are from Ref. [24].

10 km·s⁻¹, 这个数值超过了任何一个已经合成得到的含能材料。此外, 根据我们的理论计算, 五唑胍盐和羟胺盐作为高能组分应用于某固体推进剂配方中的理论比冲可比目前能量最高的CL-20提高5 s以上, 这是一个非常不错的数据, 相当于固体推进剂配方比CL-20更新了一代。这进一步说明了五唑含能化合物极有可能作为爆轰性能超过CL-20的新一代含能材料。

但是, 目前所得到的这些数据大多是基于理论计算得到的, 到底五唑非金属盐真正的爆轰性能如何? 相信这个谜团在不久的将来会通过实验及测试数据解开。目前, 限制五唑化合物进行性能实测的原因是五唑化合物的制备能力, 解决这个问题关键是将五唑合成的合成工艺优化及制备工艺放大, 这部分工作也是我们正在开展的。当前五唑合成主要是采用化学法氧化切割芳基五唑得到的。该方法用到了还原剂GLY-Fe和氧化剂 m -CPBA。氧化剂 m -CPBA的用量很大, 每合成1 g的五唑钠需要用到几百克的 m -CPBA, 反应结束后, 溶液中还存在大量的未反应完的氧化剂 m -CPBA, 给实验带来了一定的危险性。因此, 很有必要优化合成工艺, 减少氧化剂的用量, 并提高芳基五唑切割合成五唑钠的产率, 只有产率得到有效提高, 才能突破五唑的合成瓶颈, 从而大量合成五唑化合物, 为其包括能量实测在内的应用基础研究提供保障。

总之, N₅⁻作为一个全新的全氮基团, 对其进一步开发具有广阔的前景。但是, 目前五唑化合物的能量水平均停留在计算水平, 首先需要通过能量实测来全面了解其真实性能。但是由于N₅⁻固有的低密度的缺点, 要想使含能材料的爆轰性能有较大的提高, 只有将N₅⁻与全氮阳离子进行组装, 实现零碳和无氢。N₅⁻的发现为全氮材料的研制提供了基础, 进一步激发了含能材料科研工作者对全氮材料的研究热情。

致谢

本文得到国家自然科学基金(21805138和21975127)和江苏省自然科学基金(BK20191291)的资助。

References

- [1] Wang P, Xu Y, Lin Q, Lu M. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion *cyclo*-N₅⁻ and its derivatives. *Chem Soc Rev* 2018;47(20):7522-38.
- [2] Christe KO. Polynitrogen chemistry enters the ring. *Science* 2017;355(6323):351.
- [3] Zhang C, Sun C, Hu B, Yu C, Lu M. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo*-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl. *Science* 2017;355(6323):374-6.
- [4] Greenwood N, Earnshaw A. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1997.
- [5] Curtius T. Above nitrogen hydrochloric acid (azoimid) N₃H. *Ber Dtsch Chem Ges* 1890;23(2):3023-33. German.
- [6] Christe KO, Wilson WW, Sheehy JA, Boatz JA. N₅⁺: a novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material. *Angew Chem Int Ed* 2004;38(13-14):2004-9.
- [7] Vij A, Pavlovich JG, Wilson WW, Vij V, Christe KO. Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolate) anion, *cyclo*-N₅⁻. *Angew Chem Int Ed* 2002;41(16):3051-4.
- [8] Christe KO. Recent advances in the chemistry of N₅⁺, N₅⁻ and high-oxygen compounds. *Propellants Explos Pyrotech* 2007;32(3):194-204.
- [9] Xu Y, Wang Q, Shen C, Lin Q, Wang P, Lu M. A series of energetic metal pentazolate hydrates. *Nature* 2017;549(7670):78-81.
- [10] Xu Y, Wang P, Lin Q, Lu M. A carbon-free inorganic-metal complex consisting of an all-nitrogen pentazolate anion, a Zn(II) cation and H₂O. *Dalton Trans* 2019;46(41):14088-93.
- [11] Zhang C, Yang C, Hu B, Yu C, Zheng Z, Sun C. A symmetric Co(N₅)₂(H₂O)₄4H₂O high-nitrogen compound formed by cobalt(II) cation trapping of a *cyclo*-N₅⁻ anion. *Angew Chem Int Ed* 2017;56(16):4512-4.
- [12] Xu Y, Lin Q, Wang P, Lu M. Syntheses, crystal structures and properties of a series of 3D metal-inorganic frameworks containing pentazolate anion. *Chem Asian J* 2018;13(13):1669-73.
- [13] Xu Y, Tian L, Wang P, Lin Q, Lu M. Hydrogen bonding network: stabilization of the pentazolate anion in two nonmetallic energetic salts. *Cryst Growth Des* 2019;19(3):1853-9.
- [14] Xu Y, Lin Q, Wang P, Lu M. Stabilization of the pentazolate anion in three anhydrous and metal-free energetic salts. *Chem Asian J* 2018;13(8):924-8.
- [15] Xu Y, Tian L, Li D, Wang P, Lu M. A series of energetic *cyclo*-pentazolate salts: rapid synthesis, characterization, and promising performance. *J Mater Chem A* 2019;7(20):12468-79.
- [16] Tian L, Xu Y, Lin Q, Wang P, Lu M. Syntheses of energetic *cyclo*-pentazolate salts. *Chem Asian J* 2019;14(16):2877-82.
- [17] Wang P, Xu Y, Wang Q, Shao Y, Lin Q, Lu M. Self-assembled energetic coordination polymers based on multidentate pentazolate *cyclo*-N₅⁻. *Sci China Mater* 2019;62(1):122-9.
- [18] Xu Y, Wang P, Lin Q, Mei X, Lu M. Self-assembled energetic 3D metal-organic framework [Na₈(N₅)₈(H₂O)₃]_n based on *cyclo*-N₅⁻. *Dalton Trans* 2018;47(5):1398-401.

- [19] Zhang W, Wang K, Li J, Lin Z, Song S, Huang S, et al. Stabilization of the pentazolate anion in a zeolitic architecture with $\text{Na}_{20}\text{N}_{60}$ and $\text{Na}_{24}\text{N}_{60}$ nanocages. *Angew Chem Int Ed* 2018;57(10):2592–5.
- [20] Sun C, Zhang C, Jiang C, Yang C, Du Y, Zhao Y, et al. Synthesis of AgN_5 and its extended 3D energetic framework. *Nat Commun* 2018;9(1):1269–76.
- [21] Dixon DA, Feller D, Christe KO, Wilson WW, Vij A, Vij V, et al. Enthalpies of formation of gas-phase N_3 , N_3^- , N_5^+ , and N_5^- from *ab initio* molecular orbital theory, stability predictions for N_5^+N_3^- and N_5^-N_3^- , and experimental evidence for the instability of N_5^+N_3^- . *J Am Chem Soc* 2004;126(3):834–43.
- [22] Talawar MB, Sivabalan R, Mukundan T, Muthurajan H, Sikder AK, Gandhe BR, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *J Hazard Mater* 2009;161(2–3):589–607.
- [23] Chen D, Yang H, Yi Z, Xiong H, Zhang L, Zhu S, et al. $\text{C}_8\text{N}_{26}\text{H}_4$: an environmentally friendly primary explosive with high heat of formation. *Angew Chem Int Ed* 2018;130(8):2103–6.
- [24] Yang C, Zhang C, Zheng Z, 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.
- [25] Christe KO, Dixon DA, Vasiliu M, Haiges R, Hu B. How energetic are cyclopentazolates? *Propellants Explos Pyrotech* 2019;44(3):263–6.