

文章编号: 1006-9941(2008)06-0758-04

# 环磷腈类高能量密度化合物研究 VI. 环磷腈化合物及其在含能材料中的应用

郑慧慧, 张建国, 张同来, 杨 利, 冯丽娜

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 对近年来国内外环磷腈化合物的研究进展及其在含能材料领域的应用进行了综述。重点介绍了六氯代环三磷腈、八氯代环四磷腈及其取代物的结构、性质及应用。对以环三磷腈和环四磷腈为母体, 氨基、硝基、叠氮基等为取代基形成的化合物在实验和理论方面的研究进展进行了综述, 展望了其在含能材料及相关领域的应用。

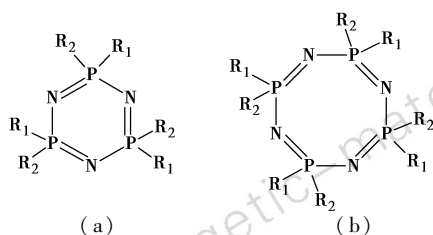
**关键词:** 无机化学; 环磷腈化合物; 含能材料; 综述

**中图分类号:** TJ55; O61

**文献标识码:** A

## 1 引 言

环磷腈化合物是一类以氮磷单双键交替排列为主链的环状的聚合物, 其性质介于无机化合物、有机化合物和高分子化合物之间。其结构是一类以 N、P 原子交替排列的六元环和八元环为骨架 (Scheme 1), 通过变换磷原子上的两个取代基  $R_1$ 、 $R_2$  ( $R_1$ 、 $R_2$  可以相同, 也可以不同) 而形成的一类化合物; 取代基除了传统的卤素原子以外, 还有含能基团如氨基、硝基、叠氮基等。卤代磷腈化合物近几年来发展比较快, 由于每个磷原子上含有两个可被取代的卤素原子, 可以生成多种衍生物, 这样可以形成以 NP 为骨架, 取代基为有机官能团的化合物, 这类化合物能够很好地将无机物和有机物的某些优点结合在一起, 形成了一类耐酸、耐碱、具有较高热稳定性的优良材料。



Scheme 1

20 世纪 50 年代, 关于多种六元氮磷杂环衍生物研究已有报导, 如含叠氮基的氮磷杂环<sup>[1]</sup>、氨基取代的氮磷杂环等, 但在含能材料领域并未得到足够重视。从 20 世纪 80 年代后期至今, 多种含叠氮基的六元及八元氮磷杂环也有报导<sup>[2-3]</sup>。这类化合物具有较高的

正生成焓, 且含氮量较高, 受到美国的含能材料工作者的关注。同时, 由于磷腈化合物及其聚合物在导电聚合物、阻燃材料、生物医用材料、细微印刷技术等许多领域的应用, 又一次引起了人们极大的研究兴趣。

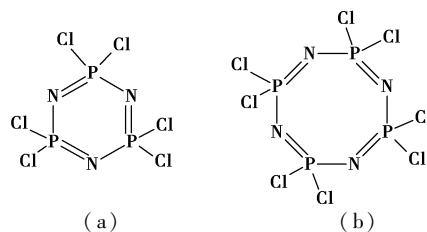
本文对近几年来国内外环磷腈化合物的实验与理论研究方面的最新进展及其在含能材料领域的应用研究概况进行了综述。

## 2 氯代环磷腈化合物的结构、性质与反应研究

国内外对环氯磷腈的研究主要是对六氯代环三磷腈和八氯代环四磷腈的报导比较多, 包括合成方法、性质、应用及理论计算方面。

### 2.1 六氯代环三磷腈

六氯代环三磷腈为白色粉末状晶体, 熔点为 112 ~ 114 °C, 密度为 1.98 g · cm<sup>-3</sup>。可溶解在绝大多数有机溶剂中, 如正庚烷、苯、石油醚等。分子结构见 Scheme 2(a)。



Scheme 2

六氯代环三磷腈在阻燃剂方面的应用也有很多报导, 对其性能、制备方法、应用等方面的研究也较多。黑龙江大学的袁福龙等人<sup>[4]</sup>对六氯环三磷腈的合成工艺条件做了很多探索并取得了一定的成果。对其氨解产物也有所报导, 1941 年, 法国人 Moureu<sup>[5]</sup>合成出二氨基四氯环三磷腈; 1943 年, Audrieth<sup>[6]</sup>等人合成出六

收稿日期: 2008-03-15; 修回日期: 2008-04-09

基金项目: 行业基金 (1020021020602)

通讯联系人: 张建国 (1974 -), 男, 副教授, 博士, 主要从事含能材料的理论与实验研究。e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

氨基环三磷腈。在理论研究方面, Breza<sup>[7-8]</sup> 用从头算的方法, 运用不同基组对  $(\text{NPX}_2)_3$ ,  $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  及  $(\text{NPX}_2)_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ;  $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) 系列进行了系统的理论研究; 2003 年, Sabzyan<sup>[9]</sup> 和 Enlow<sup>[10]</sup> 分别采用密度泛函方法和从头算量子化学方法研究了环三聚氯化磷腈和环四聚氯化磷腈等一系列化合物的结构, 研究了其化学键的键长和键角随环大小及取代原子的变化关系。

## 2.2 八氯代环四磷腈

八氯代环四磷腈通常是制备六氯代环三磷腈的副产物, 经分离可得到, 其分子结构如 Scheme 2(b) 所示。2000 年, Li 等人<sup>[11]</sup> 对用浓硫酸萃取分离环三磷腈和环四磷腈的方法进行了研究; 2001 年, Yuan 等人<sup>[12]</sup> 对于直接合成环四磷腈的方法进行了报导, 但是此方法条件苛刻, 重复性不好; 2003 年, Breza<sup>[13]</sup> 用 MP2/cc-pVDZ 方法对不同构象的环四磷腈的系列化合物  $(\text{NPX}_2)_4$ ,  $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$  进行了结构优化、稳定能等方面的计算。

## 3 含能环磷腈化合物的研究

环磷腈化合物杂环中含有多个氮原子, 杂环有一定的稳定性, 磷原子存在空的  $d$  轨道容易受亲核试剂的进攻, 该特点使以氮磷杂环为基础的环磷腈化合物的修饰和改性成为可能, 包括增加多个高含氮量的杂环、或叠氮基团、或环上的硝基化改性等。因此, 环磷腈化合物再次成为含能材料研究工作者关注的热点之一<sup>[3,14]</sup>。

### 3.1 螺环类环磷腈化合物

双官能团试剂与卤代环三磷腈反应理论上可以生成三类产物: 双环 (bino-) 类环磷腈衍生物是指不同卤代环三磷腈的不同磷原子上的卤素原子被双官能团试剂取代而形成。柄环 (ansa-) 类环磷腈衍生物是指同一卤代环三磷腈的不同磷原子上的卤素原子被双官能团试剂取代而形成的产物。螺环 (spiro-) 类环磷腈衍生物是指同一卤代环三磷腈分子的同一磷原子上的两个卤素原子被双官能团试剂取代而形成。Chandrasekhar 等人<sup>[15]</sup> 认为螺环的环三磷腈和环四磷腈类化合物要比柄环类含有更高的能量, 国外也有相关的专利和文章报导无机杂环和叠氮基取代的环磷腈可用作高能量材料<sup>[14,16-18]</sup>。目前报导的主要是以六氯代环三磷腈和六氟代环三磷腈为母体化合物, 与乙二胺作用, 进而再硝化生成的部分或全部取代的螺环 ( $N, N'$ -乙二胺) 环三磷腈化合物。如 1,1,3,3,5,5-三螺环 ( $N, N'$ -乙二胺) 环三磷腈、1,1-螺环 (乙二胺)-3,3,5,5-二螺环 ( $N, N'$ -乙二胺) 环三磷腈、1,1-螺环 ( $N, N'$ -乙二胺)-3,3,5,5-二螺环 (乙二胺) 环三磷腈等。

国外在合成这一系列化合物方面作了很多有价值的尝试, 并取得了一定的成果。1994 年, Dave 等人<sup>[16]</sup> 对于在环三磷腈环上引入  $N, N'$ -乙二胺单元从而形成新型螺环取代物作了研究。通过两种不同的方法合成了 1,1,3,3-二螺环 ( $N, N'$ -乙二胺)-5,5-二氯环三磷腈, 并得到其晶体结构。在 1,1,3,3-二螺环 ( $N, N'$ -乙二胺)-5,5-二氯环三磷腈的基础上又合成了一系列的螺环环三磷腈, 最终得到了 1,1,3,3,5,5-三螺环 ( $N, N'$ -乙二胺) 环三磷腈的晶体结构。对这两种晶体结构进行表征和解析, 测得化合物的密度分别为  $1.898, 1.887 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 介于环三磷腈 ( $2.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 和  $N, N'$ -乙二胺 ( $1.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 之间, 说明这两种单元的结合可以整体提高所得能量材料的密度。DSC 分析还测得其熔点分别为  $242 \sim 244 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $203 \sim 205 \text{ }^\circ\text{C}$ , 比较稳定, 其撞击感和摩擦感与 RDX 相似。因此, 这两种化合物在含能材料方面有潜在应用价值。

1995 年, Forohar 等人<sup>[14]</sup> 合成了含  $N, N'$ -乙二胺单元的氟代环三磷腈衍生物, 培养了 1,1,3,3-二螺环 ( $N, N'$ -乙二胺)-5,5-二氟环三磷腈的单晶, 测得晶体密度为  $1.913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。美国专利<sup>[18]</sup> 也详细介绍了该系列化合物的合成方法, 认为其可用作火炸药的能量成分和氧化剂, 尤其是 1,1,3,3,5,5-三螺环 ( $N, N'$ -乙二胺) 环三磷腈具有更高的能量和爆炸性能。

我们课题组<sup>[19]</sup> 最近报导了 1,1-螺环 (乙二胺)-3,3,5,5-四氯-环三磷腈及其硝化产物 1,1-螺环 ( $N, N'$ -乙二胺)-3,3,5,5-四氯-环三磷腈的制备、结构表征、热分解机理及理论研究。培养得到了 1,1-螺环 (乙二胺)-3,3,5,5-四氯-环三磷腈的单晶并测定了其晶体结构, 属于单斜晶系,  $C2/c$  空间群, 晶胞参数为  $a = 2.3263(3) \text{ nm}, b = 0.88861(12) \text{ nm}, c = 1.9615(3) \text{ nm}, \beta = 114.732(2)^\circ, V = 3.6828(9) \text{ nm}^3$ 。热分析结果表明, 该类化合物均具有一强放热峰, 有可能用作含能材料。

### 3.2 叠氮类环磷腈化合物

含有叠氮基团的高氮化合物, 在能量上非常有吸引力, 但是其稳定性和感度比较差, Hiskey 等人<sup>[20]</sup> 在这方面做了很多有价值的尝试。在氮磷杂环上引入叠氮基所形成的共价叠氮化合物由于具有高的生成热和高能量密度, 具有应用于起爆药研究领域的可能性, 所以近几年人们对这类化合物的研究逐渐重视起来。

1955 年, Grundmann<sup>[21]</sup> 等人合成出  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{N}_3)_6$ , 这是第一次合成出含能磷腈化合物, 但是  $\text{N}, \text{P}$  杂环上连上六个叠氮基十分不稳定, 感度极高, 而且六叠氮环三磷腈常温下为液体油状物, 这些不利因素, 使得六叠氮

环三磷腈的应用受到限制。

2001年,Forohar等人<sup>[17,22]</sup>合成了两种新型的环四磷腈化合物:1,1-二氨基-3,3,5,5,7,7-六叠氮基环四磷腈,1,5-二氨基-1,3,3,5,7,7-六叠氮基环四磷腈;实验证明这两种环磷腈化合物可以作为绿色起爆药和环保击发药组分应用于含能材料领域。

1,1-二氨基-3,3,5,5,7,7-六叠氮基环四磷腈为白色晶体,熔点72~74℃。Forohar等人<sup>[22]</sup>还对所得产物进行了DSC和点火药测试,并与叠氮化铅标准的FA-956作了比较。DSC结果表明这种新型化合物在230℃开始剧烈分解,伴随着分解焓为 $-2451\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ;而叠氮化铅分解焓为 $-2148\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明该化合物在同等条件下分解要比叠氮化铅多释放出15%的能量。点火药测试的结果表明1,1-二氨基-3,3,5,5,7,7-六叠氮基环四磷腈在0.0015 s开始爆炸,最大爆压为296 MPa;而含有斯蒂酚酸铅、三硫化二砷、硝酸钡的FA-956配方在0.002 s时开始爆炸,最大爆压为276 MPa。这些测试结果说明1,1-二氨基-3,3,5,5,7,7-六叠氮基环四磷腈能量高,爆轰时间短,产生的爆压大,可以作为一种新型含能材料。

2005年,Muralidharan等人<sup>[3]</sup>对连有叠氮基的环磷腈化合物作为高能量密度材料展开了进一步研究。通过 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$ ,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$ 分别与叠氮化钠反应制备得到液态化合物 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{N}_3)_6$ ,  $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)(\text{N}_3)_5$ 及固态 $\text{N}_3\text{P}_3(\text{N}_3)_4(\text{NH}_2)_2$ ,并对其进行了结构表征,在实验燃烧热基础上利用盖斯定律计算得到其标准生成热分别为1904.3,1528.6,1869.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2006年,Göbel等人<sup>[23]</sup>改进了 $\text{P}_3\text{N}_2$ 合成方法,制备得到第一个结构表征的二元P—N分子:高能量化合物 $\text{P}_3\text{N}_{21}$ ,其结构式见Scheme 3;并对晶体结构进行了核磁、拉曼、红外分析、DSC热分析。DSC结果表明,该化合物有相对高的分解温度,直接加热会导致爆炸分解。另外,对气相 $\text{P}_3\text{N}_{21}$ 分子进行了理论研究,计算得到气相生成热为 $1428.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,进一步说明了其是一种高能量的化合物。

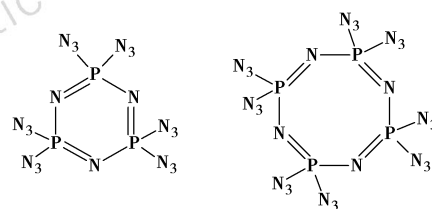
最近,我们课题组<sup>[24-25]</sup>用量子化学计算方法分别研究了六叠氮环三磷腈(Scheme 3)和八叠氮环四磷腈(Scheme 4)的分子和晶体结构,得到其电子结构参数,并进行了轨道分析、生成热、能带结构、态密度等物化参数的计算研究,预测了其感度性质和热分解特性。

## 4 环磷腈化合物在其他领域的应用

### 4.1 环磷腈衍生物在阻燃剂方面的应用

六氯环三磷腈曾直接用作织物阻燃剂,有良好的阻

燃效果。因其易水解,水解后产生的酸使织物严重脆损,所以使用时要配缚酸剂。同时为提高其耐洗性还需复配适当的树脂。基于以上不足以及磷-氯键的活泼性,环状磷腈阻燃剂的开发重点在用带有适当的反应性基团或功能性基团的亲核试剂对氯进行取代,从而得到不易水解,易与其它整理剂共同使用的功能性磷腈衍生物。



Scheme 3

Scheme 4

### 4.2 环三磷腈可作为耐高温材料

环状磷腈化合物是以N、P原子交替排列的六元环为骨架,通过变换磷原子上的两个取代基而形成的一类新型无机物。其骨架中特殊的氮-磷组合有良好的阻燃型,且在热氧化降解时不产生有毒物质。因此,将磷腈环引入树脂体系中,可有效地提高该体系的耐高温性等一系列性能。基于这种思想,取代环磷腈中的氯原子所得的一系列耐高温树脂,经与石墨布制成的层压复合材料可作为耐高温材料用于航空航天等领域。

### 4.3 生物化学、药物与医用材料

聚磷腈高分子具有良好的生物相容性和生物活性,并且容易在生物体内降解为无毒的小分子,因此引起了生物界、药理学家与药学专家的极大关注。早在1977年已经成功地合成了生物医用聚磷腈材料,其主要成分是以甘氨酸乙酯为侧基的聚磷腈。这种聚合物可于水中逐渐降解而逐渐释放,可有效弥补代谢半衰期短、副作用大的缺点。另外,聚磷腈化合物在膜分离材料、染料及催化剂等方面都具有广泛的应用前途。

## 5 结束语

从近年来环磷腈化合物的研究进展可见,氮磷杂环系列中一部分已得到应用,如六氯代环三磷腈及其衍生物在防火阻燃材料、特种橡胶与弹性及光学材料等方面的应用引起广泛关注。然而,连有含能基团的环磷腈衍生物在含能材料领域的研究还很有限,国外在这方面的合成研究大多停留在实验阶段,没有应用于工业生产,国内在这方面的研究尚未见公开文献报导。据国外的专利和文献报导,环磷腈化合物的研究多集中于合成方面,理论方面研究也相对比较少。应将理论研究和实验研究相结合,运用分子设计软件进行分子模拟,从理论

上先预测相关的参数,再用理论研究指导合成工艺路线,从而合成出更多高性能的基于环磷腈结构的含能化合物,并探索其在含能材料中的实际应用。

#### 参考文献:

- [1] Chang M S, Matuszko A J. Synthesis of triphosphonitrilic diamidetetraazide[J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 5756 - 5757.
- [2] Bezoari M D, Rouge B. Aminophenoxyphosphazenes and process for producing same: USP 4864047[P], 1989.
- [3] Muralidharan K, Omotowa B A, Twamley B. High energy density materials from azido cyclophosphazenes[J]. *Chem Commun*, 2005: 5193 - 5195.
- [4] 朱宇君,袁福龙,赵经贵. 六氯环三磷腈的合成[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 1998, 15: 102 - 104.  
ZHU Yu-jun, YUAN Fu-long, ZHAO Jing-gui. Synthesis of hexachlorocyclophosphazene trimer  $[(N\text{PCL}_2)_3]$  [J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 1998, 15: 102 - 104.
- [5] Moureu H, De Ficquelmon A M. Vapor tension of the chlorides of the phosphonitriles and the existence of an equilibrium between "mineral rubber" and its vapor[J]. *Compt Rend*, 1941, 213: 306 - 308.
- [6] Audrieth L F, Steinman R, Toy A D F. The phosphonitrilic chlorides and their derivatives [J]. *Chem Rev*, 1943, 32: 109 - 133.
- [7] Breza M. On bonding in cyclic triphosphazenes [J]. *J Mol Struct (THEOHEM)*, 2000, 505: 169 - 177.
- [8] Breza M. The electronic structure of planar phosphazene rings [J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 389 - 397.
- [9] Sabzyan H, Kalantar Z. Ab initio RHF and density functional B3LYP and B3PW91 study of  $(\text{NPF}_2)_n$ ,  $n = 2, 3, 4$  and  $(\text{NPX}_2)_3$ ; X = H, Cl, Br cyclic phosphazenes [J]. *J Mol Struct (THEOHEM)*, 2003, 663: 149 - 157.
- [10] Enlow M. Ab-initio studies of cyclic phosphazine systems  $(\text{NPX}_2)_n$ . A study of the structure and bonding in such systems and a search for model systems for the polymer [J]. *Polyhedron*, 2003, 22: 473 - 482.
- [11] Li X, Ou Y X, Zhang Y H. Synthesis and structure of a novel caged bicyclic phosphate flame retardant [J]. *Chinese Chem Lett*, 2000, 11: 887 - 890.
- [12] Yuan F L, Zhu Y J, Zhao J G. A modified method for preparation of a pure chlorocyclophosphazene tetramer [J]. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 2001, 176: 1 - 5.
- [13] Breza M. On non-planarity of cyclotetraphosphazenes [J]. *Polyhedron*, 2003, 22: 3243 - 3248.
- [14] Foroahar F, Dave P R, Axenrod T, et al. Synthesis of ethylenedinitramine derivatives of fluorocyclophosphazene [J]. *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, 1995, 101: 161 - 166.
- [15] Chandrasekhar V, Muralidharan M G, Selyaraj I I. Reactions of chlorocyclophosphazenes with difunctional reagents [J]. *Heterocycles*, 1990, 31: 2331 - 2266.
- [16] Dave P R, Foroahar F, Axenrod T, et al. Novel spiro substituted cyclophosphazenes incorporating ethylenedinitramine units [J]. *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, 1994, 90: 175 - 184.
- [17] Foroahar F, Dave P R, Iyer S. Substituted cyclotetraphosphazene compound and method of producing the same: USP 6218554 B1 [P], 2001.
- [18] Dave P R, Foroahar F, Chaykovsky M, et al. Spiro (*N,N'*-dinitroethylenediamino) cyclophosphazenes: USP 5352829 [P], 1994.
- [19] Zhang J G, Zheng H H, Bi Y G, et al. High energy density compounds from cyclophosphazene. II. The preparation, structural characterization, and theoretical studies of 1,1-spiro(ethylenediamino)-3,3,5,5-tetrachlorocyclophosphazene and its nitration product [J]. *Struct Chem*, 2008, 19: 297 - 305.
- [20] Hiskey M, Chavez D, Naud D L. Low smoke pyrotechnic compositions: USP 6312537 [P], 2001.
- [21] Grundmann C, Ratz R. A new phosphorus-nitrogen compound,  $\text{P}_3\text{N}_{21}$  [J]. *Z Naturforsch B*, 1955, 10: 116 - 117.
- [22] Foroahar F, Dave P R, Iyer S. Substituted cyclotetraphosphazene compound and method of producing the same: USP 6232479 [P], 2001.
- [23] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M. The first structural characterization of a binary P-N molecule: The highly energetic compound  $\text{P}_3\text{N}_{21}$  [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6037 - 6040.
- [24] ZHANG J G, ZHENG H H, ZHANG T L, et al. Theoretical study for high energy density compounds from cyclophosphazene. III. a quantum chemistry study: High nitrogen-contented energetic compound of 1,1,3,3,5,5,7,7-octaazido-cyclo-tetraphosphazene [J/OL]. *Inorganica Chimica Acta*, DOI 101016/j.ica, 2008, 03, 125.
- [25] HUANG H S, ZHANG J G, ZHANG T L, et al. High energy density compounds from cyclophosphazene. I. Ab initio study of electronic structure and properties in crystalline 1,1,3,3,5,5-hexaazidocyclophosphazene [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008; 26: 845 - 858.

## High Energy Density Compounds Cyclophosphazene. VI. Cyclophosphazene Compounds and Their Application on Energetic Materials

ZHENG Hui-hui, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YANG Li, FENG Li-na

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The development and application of cyclophosphazene compounds in energetic materials were reviewed. The structures, properties, relevant reactions and applications of hexachlorocyclophosphazene and octachlorocyclophosphazene and their substitutes were further introduced. Based on cyclophosphazene and cyclotetraphosphazene, the experimental and theoretical research progresses in the compounds substituted by azido, amine and nitro groups were summarized, and the application in energetic materials was prospected.

**Key words:** inorganic chemistry; cyclophosphazene compound; energetic materials; review