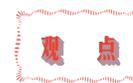


DOI: 10.11943/CJEM2021156

文章编号: 1006-9941(2021)08-0689-05



## 新型氮杂环类高能低感材料创制策略

提高武器性能的杀伤威力,并减小在实际操作时的危险性和易损性,开发高性能含能化合物,从而替代性能不佳的火箭推进剂、起爆药、猛炸药等含能材料,对于提升我国国防实力具有深远的意义和影响。随着时代的发展,对含能材料的要求也越来越高,现阶段传统炸药存在的各种问题限制了其应用如不完全氧化产生有毒气体(CO和NO)、对生物体的毒性、合成步骤复杂、对机械刺激高度敏感等。其中,高的机械感度会引起一系列安全问题,这是含能化合物的诸多问题中亟待解决的问题,高的机械感度在很大程度上限制了这些化合物的实际应用。在追求含能材料高能量性质的同时,还需要兼顾其安全性能、热稳定性、机械感度以及环境相容性等性能。因此,如何合成兼具高爆轰性能和安全性能的含能分子是当今含能材料领域研究的热点之一。一般来说,高能低感炸药有两个标准,一是能量方面,指化合物的能量要优于传统炸药HMX(爆速大于 $9144\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),二是安全方面,指化合物的机械感度优于传统炸药TNT(撞击感度 $15\text{ J}$ )。围绕高能低感这一目标,从富氮杂环含能骨架构建策略、高能致爆基团定向引入策略和高能低感材料性能深层次调控研究入手,本文提出一些观点和建议:

### 1. 新型高能低感含能骨架的基本特点

氮杂环含能化合物因其高生成热、氮含量和爆轰性能,以及分解产物主要是对环境无污染的氮气,近20年来受到国内外高能低感研究者的广泛关注和报道。其分子结构中含有大量的C—N、N—N、N=N、C=N键,使得这类化合物具有较高的正生成焓,这是能量输出的主要来源。这些富氮杂环都是具有共轭结构的芳香环,一方面具有十分好的稳定性另一方面有很强的修饰性,可向骨架中引入硝基、硝胺基、叠氮基、偕二硝基和三硝基乙基等致爆基团,可极大提高含能材料的能量性能。在所有五元杂环中,噁二唑因其本身含有氧原子的特性而受到更多关注,该氧原子可以增加氧含量提高氧平衡,增加化合物密度,从而提升化合物性能。如图1所示,噁二唑有四种形式:1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑(咪唑)、1,3,4-噁二唑以及1,2,3-噁二唑。其中咪唑环具有最高的正生成焓( $219\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),通过向咪唑骨架中引入致爆基团以及进一步修饰有望设计出爆轰性能优异、安全性能良好的高能低感含能材料。

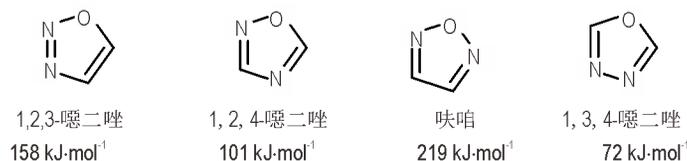


图1 噁二唑骨架的四种形式及生成焓

### 2. 富氮杂环含能骨架构建策略

#### (1) 氮杂联环成环机制创建

近年来,咪唑环的构建策略有设计合成氮杂联环类和氮杂并环类咪唑骨架。联环结构可通过增加环个

数达到增加生成焓的效果,例如加州大学以乙二醛为原料,经由氨肟中间体在碱性条件下高温环化成功构建出联呋咱化合物 3,3'-二氨基-4,4'-双呋咱(**1**),双呋咱环使得该化合物具有高生成焓高能量的特点(He C, Tang Y, Shreeve J M, et al. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4: 8969–8973.)。但是这一类化合物的安全性能并不理想,可通过与其他较为稳定的杂环骨架相连来平衡感度,南京理工大学以氨基呋咱酰肼为原料,两步反应引入三唑骨架得到呋咱联三唑化合物**2**,该化合物比联呋咱化合物的机械感度更低(Ma J, Yang H, Cheng G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11: 26053–26059.)。双环呋咱类化合物反应位点少,可修饰性低,可通过增加母体环的数量来增加修饰位点,同时还能增加生成焓。西北大学和西安近代化学研究所联合报道了三环联呋咱化合物。图2所示,以3-氨基-4-氯呋咱为原料,在碱性条件下关环,紧接着利用氢气还原得到3,4-双(3-氨基呋咱)呋咱(BAFF)(Zhang Y, Wang B, Zhao F, et al. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2014, 39: 809–814.)。

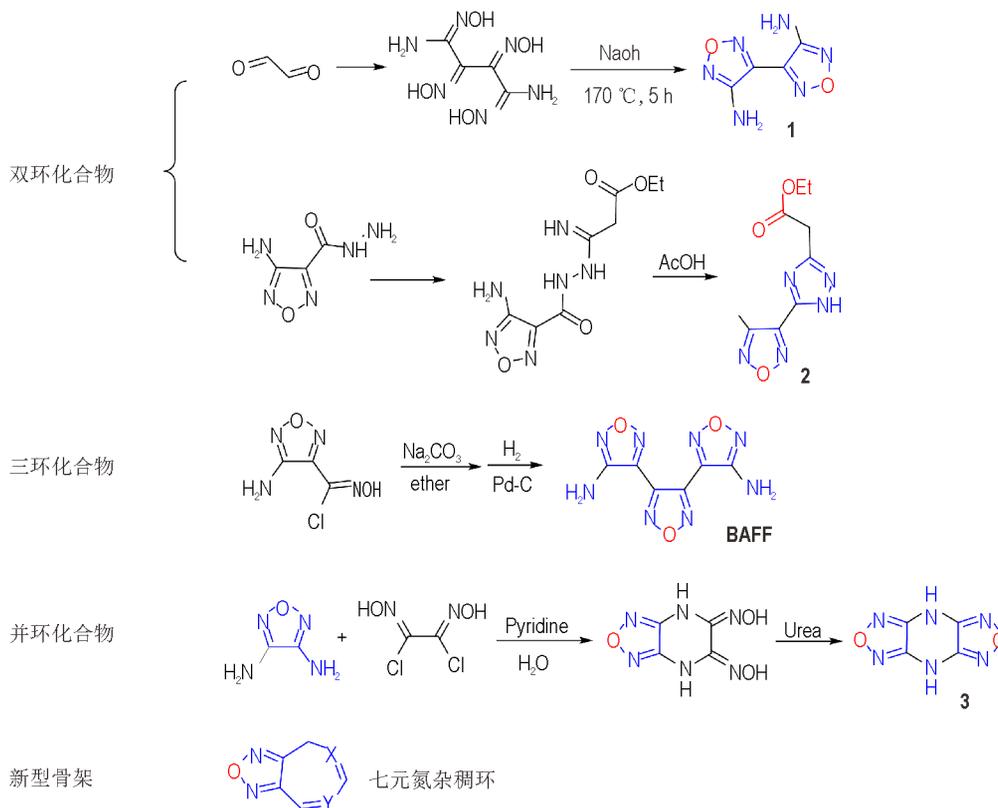


图2 呋咱环骨架的合成

## (2) 氮杂稠环成环机制创建

氮杂稠环含能化合物作为氮杂环含能化合物的一类,与单环、联环类氮杂多环化合物相比,通常具有以下优点:(a)高密度、生成焓和爆轰性能。这主要是由于氮杂稠环化合物存在大量的N—N, N=N, C—N, N—O等化学键和更高的环张力,(b)低感度和高热稳定性。氮杂稠环结构的共平面特性,使得 $\pi$ 电子更易在此类大平面稠环内离域共振以及更容易在稠环之间产生 $\pi$ - $\pi$ 堆积,这种堆积方式有助于进一步提高密度、降低机械感度和提高热稳定性。因此,氮杂稠环含能化合物正展现出巨大的研究价值和应用潜力。目前稠环化合物大都为五元稠环以及六元稠环,例如中国工程物理研究院以3,4-二氨基呋咱为原料,与氯肟进

行关环反应得到咪唑并环化合物 **3** (Tang Y, He C, Shreeve J M, et al, Chem. Eur. J. 2016, 22: 11846–11853.)。但是这些稠环化合物修饰位点少,因此构建新的氮杂并环体系,突破含能分子骨架构建的瓶颈便显得重要。

另外,可尝试搭建七元氮杂稠环体系。七元氮杂环含能骨架除保持了现有五元、六元环体系的高生成焓、高氮含量等优点,新型七元氮杂联环骨架还有较多的修饰位点、多环共面结构和共轭体系,有助于降低感度、提高堆积密度以及爆轰性能,有望成为新一代高能量低感度含能材料。

### 3. 基于氮杂环骨架高能致爆基团定向引入策略

为提升含能材料能量,需要对含能骨架进行致爆修饰,即引入致爆基团包括硝基、硝胺基、三硝基乙基、硝仿基、硝酸酯基、氟二硝基等。这些基团具有高能、致密以及氧平衡好的特点,这些基团的引入有利于合成出爆轰性能更为优异的新型高能量密度材料。



图3 高能基团的结构

另外,氨基的引入对于改善含能材料机械感度具有很大帮助,氨基的引入会使得化合物增加大量的分子内与分子间非经典氢键作用,促进分子稳定性。如“木头炸药”1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)分子内含有三个氨基,相邻分子间以及分子内具有大量的N—H以O—H键作用使得它具有十分好的稳定性,热分解温度可达350℃,撞击感度50J。

此外,向含能骨架引入高氮连接基团包括偶氮、氧化偶氮乙基氧桥等也是一种调节含能材料性能的有效方式。俄罗斯科学院在三环联咪唑的基础上,通过偶氮桥联方式又引入三个咪唑环合成出六环联咪唑化合物(图4所示)(Stepanov A I, Sannikov V S, Aldoshinb S M, et al, Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2016, 65: 2063–2067.)。得到的化合物**4**具有良好的热稳定性,分解温度为230℃。

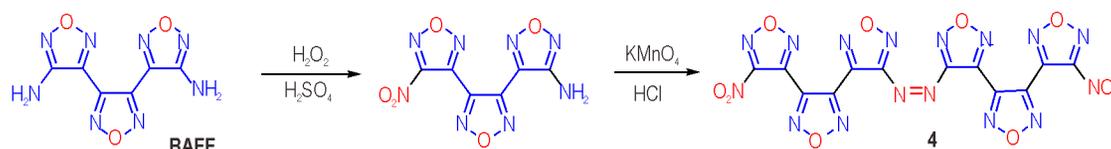


图4 含能骨架的致爆修饰

### 4. 高能低感材料性能的深层次调控策略

#### (1) 含能离子化合成思路

中性高能化合物由于能量上的提高而导致氮杂环骨架安全性能下降,一般可通过形成离子盐对化合物进行稳定化。由于离子盐的生成会使得化合物内增加大量的离子键或者氢键作用,达到降低感度的效果。如硝胺化合物**5**不稳定,美国爱达荷大学合成了其羟胺盐(图4所示),虽然爆轰性能上比双环硝胺化合物低,但其撞击感度降低到8J,距离实际应用更近一步(Li W, Wang K, Zhang Q, et al. Cryst. Growth Des., 2018, 18 1896–1902.)。

近期对全氮类物质的研究也是突飞猛进,南京理工大学首次分离了含有 $N_5^-$ 阴离子并且常温下稳定的 $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ (PHAC),该化合物呈环状芳香性结构,自身稳定性较好,化学反应活性较高,容易与含能阳离子组装形成稳定的高能化合物(Zhang C, Hu B, Lu M, et al. *Science*, 2017, 355: 374–376.)。将 $N_5^-$ 阴离子与咪唑环阳离子结合有望突破传统CHON含能材料的能量极限,满足未来对高性能含能材料的要求。

### (2) 金属有机框架构建方式

通过金属离子与目标化合物进行配位形成独特的MOFs结构,提升化合物稳定性也是一种常用的方法来调节含能材料性能。如硝胺并环化合物**7**撞击感度为1 J,进一步成盐得到金属框架结构化合物**8**,密度提升至 $2.11\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,同时撞击感度改善到2 J(Tang Y, He C, Shreeve J M, et al. *Chem. Eur. J.* 2016, 22: 11846–11853.)。

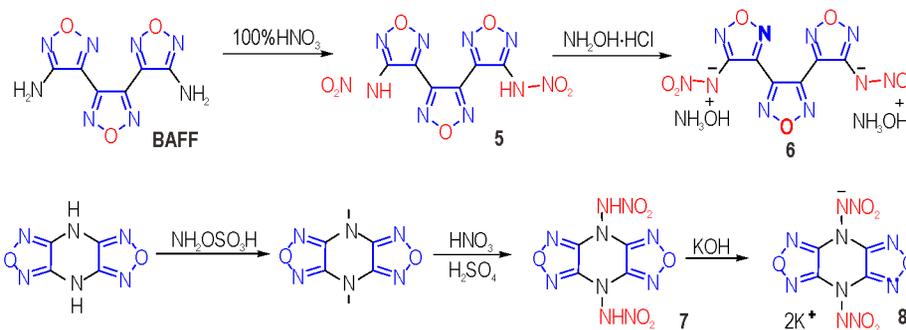


图5 离子盐的合成

### (3) 晶体结构的微观调控手段

含能材料分子晶型的优化是改善含能材料性质的一个有效的手段。南京理工大学研究了控制反应温度来控制具有无序晶体堆积的扭曲分子结构到具有层与层晶体堆积的平面分子的转变(Tang J, Cheng G, Yang H, et al. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19: 4822–4828.)。转变之后的晶型在能量和安全性上都有很大的提升。如何控制外界条件,得到具有平面性更好、晶型更稳定、堆积方式更有序的晶体尚有很大的研究空间。

## 5. 新型高能低感含能材料设计展望

设计、合成出兼具能量和安全性能的化合物是含能材料合成领域永恒的目标之一。仅仅通过一种途径获得高能低感含能材料已经无法满足发展需求,对于获得“高能低感理想分子”(爆轰性能方面高于HMX,机械感度方面优于TNT,热分解温度方面大于HMX)提出以下六种设计原则:

(1) 高能低感含能骨架构建。通过桥联以及稠环化方式,引入咪唑、三唑、四唑高能骨架,或者吡唑、咪唑等低感骨架调节母体环的能量及感度。

(2) 高能致爆基团定向引入。通过引入硝基、硝胺基、氟二硝基等能量基团提升母体环能量,或者引入氨基等基团降低其感度。

(3) 含能离子稳定化。离子盐增加分子内离子键或者氢键促进分子稳定,其次引入含能离子部分可进

一步提升其能量性质。

(4) 平面性钝感氮杂环分子构筑。平面分子具有更大的环张力,更大的键解离能,利于分子稳定。

(5) 晶型微观调控。通过反应条件控制以及后续调节,优化含能分子晶型,使其更可能的偏向于层与层堆积,受到外界刺激时可产生尽量大的滑移空间,吸收更多的机械能,促进分子稳定。

(6) 新型框架结构包括MOFs和COFs搭建。可使分子内具有更强的共价键作用,可同时增加稳定性和提升化合物爆轰性能。

发展新型氮杂环类高能低感材料创制策略,研发新型高能低感含能化合物以满足武器的装备需求,是未来含能材料合成研究的重要发展方向。

程广斌

南京理工大学化学与化工学院

e-mail: gcheng@njust.edu.cn