

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.00X

文章编号: 1006-9941(2018)05-0373-04

观点

对全氮阴离子 N_5^- 金属盐的密度和能量水平的思考

1. 含能材料的发展趋势

含能材料是用作炸药、发射药、推进剂和火工品高能量组分的化合物,是武器发射、推进和毁伤的能源。这类材料用于所有战略、战术常规武器系统,在所有兵种装备中使用。从第一代炸药梯恩梯(TNT)(密度 $1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $6950 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),到第二代炸药黑索今(RDX)(密度 $1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $8700 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)/奥克托今(HMX)(密度 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $9100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),到20世纪末的第三代炸药六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)(密度 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $9400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。含能材料性能的不断改进,将显著改善武器效能,增加射程,提高毁伤效果。

就目前的典型单质炸药能量水平和制造成本而言,TNT最廉价,RDX性价比最好,HMX综合性能最佳,CL-20爆炸性能最高,而TATB最钝感。

含能材料的发展主要有两个方向:一是高能化,提高爆速、爆压、密度和爆热,具体的研究热点是设计合成密度大于 $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速大于 $10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高能量密度材料;二是高能钝感化,设计合成满足钝感弹药(IM)要求,即满足快速烤燃、慢速烤燃、子弹撞击、破片撞击、殉爆、射流撞击和热破片撞击等要求的钝感弹药装药用钝(低)感单质炸药。就设计合成高能量密度材料研究而言,多年的理论设计和实验研究表明,含CHON的含能化合物,其最高密度不大于 $2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,TNT当量不大于2.2(董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料,2004,12(增刊): 1-12.)。近年来的实践发现,目前要合成爆炸性能高于CL-20的含能化合物是相对困难的,即使设计、合成出来了,高的机械感度也不可避免,还存在热稳定性差(如 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 就开始热分解),合成反应步骤过多(研究有学术意义,但因成本因素无应用价值)等问题。

比较相对分子质量相近的TNT和RDX的能量发现,RDX的能量比TNT高50%TNT当量,其主要原因在于RDX分子存在3个N—N高能键,可显著提高炸药的能量水平,这一点可从高氮化合物5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟胺盐(TKX-50)得到证实。TKX-50分子结构中没有传统意义的含能致爆基团,但其爆炸性能介于HMX与CL-20之间,起主导作用的就是N—N、N=N高能键。此类炸药的爆炸,是高能键的断裂产生大量热量,释能方式发生了根本性变化。而含CHON的炸药爆炸的释能方式是分子内或分子间的氧化还原反应。因此,从含CHON的含能化合物,发展到含N—N、N=N高能键的高氮或全氮含能材料,是一次革命性的变化,主要体现在爆炸释能方式的重大变化,将影响起爆激发过程、爆轰与传递过程,以及爆炸动力学和热力学的变化,这些问题值得深入研究,不能只看表面现象,轻易得出一些欠考验的结论,不能拿CHON类炸药的规律去对

待高氮或全氮含能材料。

仅含有 N—N、N = N 高能键的全氮含能材料,具有超高的能量水平(3~10 倍 TNT 当量,计算值),一直受到含能材料基础研究领域的密切关注。目前的研究表明,全氮五唑阴离子具有环状共振和平面对称结构,相对稳定,如果能量水平提高到 2 倍 TNT 当量以上,将是全氮化合物家族中有望实现应用的前体化合物之一,也是有希望与全氮阳离子组装形成离子型全氮材料的化合物之一。

2. 近 2 年全氮 N_5^- 阴离子化合物研究进展

2016 年以色列 Y. Haas 教授首次通过碱金属络合的方法,实现芳基五唑中 C—N 键的选择性还原断裂,对溶液分析,可检测到 N_5^- 的质谱信号(B Bazanov, U Geiger, R Carmieli, et al. *Detection of Cyclo- N_5^- in THF Solution*[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13233. DOI: 10.1002/anie.201605400.)。

2017 年 1 月,国际顶级期刊 Science 上,报道了“(N_5)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl 中的环状- N_5^- 的合成与特征”的论文(Chong Zhang, Cheng-guo Sun, Bing-cheng Hu, et al. *Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo- N_5^- in (N_5)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl*[J]. *Science*, 2017(355): 374–376.),同年 8 月 Nature 发表了“五唑系列含能金属盐”的论文(包括五唑负离子的 Na⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺和 Mg²⁺盐)(Yuanguang Xu, Qian Wang, Cheng Shen, et al. *A series of energetic metal pentazolate hydrates*[J]. *Nature*, 2017(549):78–81.)。

2017 年还有五唑负离子 Co²⁺、Zn²⁺盐含水络合物的报道(C Zhang, C Yang, B Hu, et al. *A symmetric Co(N_5)₂(H₂O)₄ · 4H₂O high-Nitrogen compound formed by Cobalt(II) cation trapping of a Cyclo- N_5^- anion*[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56:4512–4514; Yuan-gang Xu, Peng-cheng Wang, Qiu-han Lin, et al. *A carbon-free inorganic-metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn(II) cation and H₂O*, *Dalton Trans*[J]. 2017(46):14088–14093.)。

2018 年初,又有了 3D 金属有机框架 [Na₈(N₅)₈(H₂O)₃]_n 的论文发表(Yuanguang Xu, Pengcheng Wang, Qiuhan Lin, et al. *Selfassembled energetic 3D metal-organic framework [Na₈(N₅)₈(H₂O)₃]_n based on cyclo- N_5^-* [J]. *Dalton Trans*, DOI: 10.1039/c7dt04501h.)。研究还发现,五唑阴离子本身具有多重的配位能力,可以与金属离子配位形成具有多维度的骨架结构,利用五唑阴离子与钠阳离子的强配位作用,成功制备了一种结构稳定的三维沸石骨架五唑钠盐(MPF-1)。该三维骨架含有两种不同的五唑纳米笼结构(Na₂₀N₆₀ 和 Na₂₄N₆₀),并通过较强的金属配位键组装成一种类沸石结构的开放式框架材料。这种材料打破了已有五唑盐主要依靠水合氢键稳定化结构的限制,表现为热稳定性的进一步提高(分解温度 147.5 °C)(Qinghua Zhang, Wenquan Zhang, Kangcai Wang, et al. *Stabilization of the Pentazolate Anion in a Zeolitic Architecture with Na₂₀N₆₀ and Na₂₄N₆₀ Nanocages*[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, DOI: 10.1002/anie.201710602.)

3. 对全氮 N_5^- 阴离子金属盐密度和能量水平的思考

目前我们已经合成得到一些五唑金属盐,这些五唑金属盐中,有的五唑阴离子与金属离子以 $\eta-\sigma$ 键作用,形成络合物,有的离子键作用成盐,有的分子结构中存在大量的与水形成的氢键作用,这些使五唑金属盐具有一定的热稳定性。需要进一步说明的是, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形成的是一维 MOFs 结构, $[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 形成的是三维 MOFs 结构, $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ 、 $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$ 、 $[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 、 $[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 也是三维 MOFs 结构。这些研究为进一步发展新型多维结构的金属五唑材料提供了新思路。

部分五唑金属盐在一定的温度下,即使微量样品也可产生热爆炸,导致相关性能的表现存在一定风险性,这也毫无疑问地说明五唑金属盐自身可作为含能材料,具有一定的能量水平。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,其原因是惰性的重金属离子在增加密度方面起到了很大的作用。这些相对高密度的五唑重金属盐其能量没有提高,对此我们应该有正确清醒的认识,不能把含重金属五唑盐的密度与仅含 CHON 元素类含能材料的密度混为一谈。

表 1 已合成得到的一些五唑金属盐化合物的密度数据

分子式	$\rho_{\text{cry.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	T / K	$\rho_{298 \text{ K}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.471	170	1.443
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.608	205	1.586
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.599	205	1.577
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.696	170	1.664
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.437	205	1.417
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{N}_5)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.669	205	1.646
$[\text{Na}_8(\text{N}_5)_8(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	1.301	100	1.263
$[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$	2.623	173	2.575
$[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$	3.015	173	2.960
$[\text{Ba}(\text{N}_5)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	2.592	100	2.517
$[\text{NaBa}_3(\text{N}_5)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]_n$	2.338	100	2.271

注: $\rho_{298 \text{ K}} = \rho_T / (1 + a_v(298 - T))$, $a_v = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。

结合表 1,关于五唑阴离子及其金属盐的能量、密度,有以下几点认识:

(1) 不考虑金属离子,相对于叠氮根阴离子 N_3^- ,五唑阴离子 N_5^- 的化学能量提高明显。

计算理论依据是: N_3^- 阴离子,由两个 $\text{N}=\text{N}$ 双键组成, $\text{N}=\text{N}$ 双键的键能为 $419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N} \equiv \text{N}$ 三键的键能为 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两个 $\text{N}=\text{N}$ 双键断裂生成氮气时释放的能量为 $1046 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,相当于 $24.9 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

N_5^- 阴离子(由 2.5 个 $\text{N}-\text{N}$ 单键和 2.5 个 $\text{N}=\text{N}$ 双键组成) $\text{N}-\text{N}$ 单键的键能为

$167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{N}=\text{N}$ 双键的键能为 $419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ 双键的键能为 $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 2.5 个 $\text{N}-\text{N}$ 和 $\text{N}=\text{N}$ 双键断裂生成氮气时释放的能量为 $3245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相当于 $46.4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

N_5^- 阴离子释放的化学键能量为 $46.4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 N_3^- 阴离子的释放的化学键能量 ($24.9 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$), 在不考虑金属离子的影响时, 能量提高了 86.3%。但如果考虑金属离子, 以钠离子为例, 将叠氮化钠与无水五唑钠比较, 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%, 能量提高显著。因为钠是最轻的金属, 而其它金属盐, 由于金属离子在分子质量中所占比例大, 特别是重金属能量提高的幅度远低于这个数值。因此, 我们制备的五唑钠, 因其高能量, 将具有一定的应用前景。

(2) 含水的五唑金属盐的能量有限。含水的五唑金属盐, 由于水的存在, 密度偏低, 且水在爆炸反应中, 不仅不产生热量, 反而吸收热量, 因此含水的五唑金属盐的能量水平不高。

(3) 重金属的五唑金属盐的应用受到限制。 $[\text{Cu}(\text{N}_5)(\text{N}_3)]_n$ 的机械感度非常高, 处理过程中会产生自燃, 性能表征测试困难。而 $[\text{Ag}(\text{N}_5)]_n$, 虽然具有一定的稳定性, 但银的惰性和高成本, 会对其进一步发展不利。

(4) 从提高能量的角度出发, 急需进行稳定的五唑金属盐和全氮阳离子化合物的组装设计和制备技术研究, 以获得离子型全氮化合物材料, 推动第四代超高能含能材料的发展。

4. 结 语

将 N_5^- 的金属离子盐用作含能材料, 只要分子结构中含有水, 其密度就会较低、能量水平也不高; 当 N_5^- 的金属离子盐为较轻原子量的金属时, 其能量水平会有显著提高, 如 N_5^- 的钠盐的化学能量为叠氮化钠的 2 倍; 当 N_5^- 的金属离子盐为重金属时, 其能量水平不高, 且重金属自身较贵, 应用受到限制。因此, 要本着科学客观的态度, 对现有 N_5^- 的金属离子盐的能量水平进行真实评价。另一方面, 稳定的 N_5^- 的金属离子盐与全氮阳离子组装, 可形成离子型全氮化合物材料的重要前体化合物, 需要加强组装理论、稳定化机制等相关基础理论研究。

陆 明

南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094

国家自然科学基金资助(21771108, NSAF U1530101)

e-mail: luming@njjust.edu.cn