

· 专论与综述 ·

超级高能量密度材料 N_5^+ 盐的合成与表征概况

于剑昆

(黎明化工研究院, 河南洛阳 471000)

摘 要: 氮簇化合物是未来火箭推进剂的理想替代原料组分, 它们具有高的正生成热、高的密度和比冲, 且爆轰产物清洁无污染。1999年成功合成的 $N_5^+AsF_6^-$ 是一个多世纪以来人工合成的第一种真正的氮簇化合物, 具有划时代的意义。 N_5^+ 具有稳定的 C_{2v} 对称的共振结构。详细介绍了几种 N_5^+ 盐的合成、性质及表征情况。

关键词: N_5^+ 盐; 氮簇化合物; 高能量密度材料; 合成; 表征

中图分类号: V512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2191(2010)05-0001-03

1 高能量密度材料的研究概况

高能量密度材料(HEDM)至今未有统一的定义, 一般要求能量性能优于奥克托今(HMX)($\rho > 2.0 \text{ g/cm}^3$, 爆速 $> 9 \text{ km/s}$, 爆压 $> 40 \text{ GPa}$), 安定性和感度与三氨基三硝基苯(TATB)相当, 但实际工作中通常将能量密度显著高于现有推进剂组分的均称为 HEDM。

美国 HEDM 计划始于 20 世纪 80 年代, 目的是系统开发能量密度更高的新型推进剂、炸药和火工品, 进而显著提高导弹武器和航天推进系统的效能。HEDM 于 1990 年被单独列入美国国防关键技术计划, 1996 年美国国防部又提出“集成高性能火箭推进技术计划”(THPRPT)。该计划要求 2010 年美国推进技术能力要比 1995 年增强 1 倍, 按三阶段(2000、2005 和 2010 年)实施。以航天助推器为例, 三阶段的比冲增长指标分别为 2%、4% 和 8%^[1]。

按照经典的共价键理论, 除 C 外, 能形成共价键骨架的只有 B、Si 和 N。其中 B 和 Si 代替 C 会增加热值, 但其爆轰产物 SiO_2 和 B_2O_3 均为固体, 爆速和爆压会降低。而 N 与 CH 基团是等电位的, 且比 CH 基团的相对分子质量大, 因而组成的化合物密度更高, 用它代替 CH 可增加体系的能量^[2]。

美国 20 多年前提出了氮簇(nitrogen clusters)化合物的概念, 它们具有很高的正生成热、高的密度和能量、爆轰产物 N_2 清洁无污染等优点, 具有作为新型 HEDM 的潜力。理论预测显示, 它

们在用作单元推进剂时, 可提供高达 350~500 s 的比冲。这使其能够与液氢/液氧二元推进剂体系相媲美, 而且它还能提供更高的密度比冲, 并大大减少羽烟信号。在炸药领域, 氮簇化合物的爆压比 HMX 高 10 倍^[3]。氮簇化合物的高能量是由它们含有的 N—N 和 N=N 产生的, 它们的平均键能分别为 160 kJ/mol 和 418 kJ/mol, 远远小于 N=N 键能 954 kJ/mol 的 1/3 和 2/3, 因此氮簇分解为 N_2 时将释放出大量的能量。P.J.Haskins 计算的几种氮簇基团的预测性能见表 1^[1]。

表 1 几种氮簇基团的预测性能

Tab.1 Predicted performance of several nitrogen cluster radicals

氮簇	电子能/ (10^{-17} J)	生成热/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	爆速/ ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	爆压/ GPa	极化率/ %
N_4	-2.427 5	1 125	1.752	13.24	77.02	23.464
N_6	-3.625 5	1 446	1.974	14.04	93.32	36.426
N_8	-4.844 8	1 702	2.151	14.86	108.39	45.987
N_{10}	-6.043 0	1 981	2.211	12.08	58.05	59.450
N_{12}	-7 250 7	2 426	2.283	12.53	64.07	76.891

尽管大量的理论研究预测了某些氮簇化合物是共振稳定的, 但在 1999 年之前只有 N_2 和 N_3^+ 2 种被以宏观规模合成。氮簇化合物不易合成的主要原因是由于它们是高度吸热的, 且化合物的感度随其吸热性的增加而增加, 从而导致这类化合物不稳定或易发生不可预测的爆炸性分解反应。此外, 缺乏有效的制备方法, 也是制约该类化合物合成的一个因素。

在美国空军研究实验室推进委员会、国防先

收稿日期: 2010-02-22

作者简介: 于剑昆(1970-), 男, 高级工程师, 现从事化工信息采集和网站编辑工作。

电子邮箱: yujiankun@yahoo.com.cn

进研究项目委员会和国家科学基金的支持下,美国加利福尼亚州爱德华兹空军基地从事高能材料研究的化学家 K.O.Christe 及其助手于 1999 年成功合成并表征了一种含 N_5^+ 的盐,它是一个多世纪以来被人工合成的第一种氮簇化合物,使得沉闷的无机化学届变得异常兴奋。在 1999 年 1 月圣彼得堡冬季氟化物年会上首次报道了成功合成 N_5^+ 盐的情况后^[4],引发了持续的轰动效应。时隔 1 周后《化学与工程新闻》即发表了头条新闻^[5],随后英国《泰晤士报》发表了题为“下一次‘大爆炸’:小如盐粒的炸弹”的文章。相关作者分别于 1999 年和 2000 年在权威杂志 Angew Chem Int Ed^[6]和 J. Fluorine Chem^[7]上发表了关于 N_5^+ 盐的论文,2001 年申请了美国专利^[8]。

N_5^+ 盐具有极高的能量,在 K.O.Christe 等人用低温 Raman 光谱表征该化合物时,几毫克的样品发生爆炸,毁坏了整个样品室^[5]。 N_5^+ 盐的合成具有划时代的意义,因为火箭发射用推进剂均存在一个上限,目前每发射 1 t 载荷需要 5 t 的燃料。对于传统的化学推进剂而言,这一比率是不能改变的。而 N_5^+ 盐的出现有望改变这一比率,

在火箭的设计方面突破一个能量障碍^[9]。

2 N_5^+ 的结构及表征

K. O. Christe 等人在 CCSD(T)/6-311+G(2d) 能级上计算的结果表明^[6,8], N_5^+ 是共振稳定的,具有 C_{2v} 对称的开链式结构,见图 1。

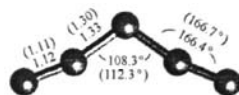


图 1 在 B3LYP 和 CCSD(T)/6-311+G(2d) 理论能级上计算的 N_5^+ 的优化结构

Fig.1 Optimized structure of N_5^+ calculated at B3LYP and CCSD(T)/6-311+G(2d) theory energy levels

廉鹏等人用 Gaussian98 第二版应用程序对 N_5^+ 进行了密度泛函理论(DFT)-B3LYP/6-31G(d,p) 能级的几何全优化计算,该方法保持了从头算法的许多优点,且节省机时^[10]。结果与 K. O. Christe 等人的结论相符合,其结构的几何参数见表 2。他们用分子轨道理论计算的 N_5^+ 的最高占有轨道(HOMO)和最低占有轨道(LUMO)的能量如下: $E_{HOMO} = -15.990$ eV, $E_{LUMO} = -9.695$ eV, $\Delta E = 6.295$ eV。

表 2 经 B3LYP/6-31G(d,p) 优化后的 N_5^+ 的几何参数

Tab.2 Geometric parameters of N_5^+ optimized by B3LYP/6-31G(d,p)

键	键长/nm	键	键角/(°)	键	二面角/(°)
N(1)—N(2)	0.130 6	N(2)—N(1)—N(3)	112.075	N(3)—N(1)—N(2)—N(4)	180.000
N(1)—N(3)	0.130 6	N(1)—N(2)—N(4)	165.845	N(2)—N(1)—N(3)—N(5)	180.000
N(2)—N(4)	0.111 9	N(1)—N(3)—N(5)	165.943		
N(3)—N(5)	0.111 9				

余国锋等人^[11]认为, N_5^+ 的最稳定结构见图 2, 中心 N 以 sp^2 杂化轨道与相邻 N 原子组成 σ 键, 与中心 N 原子相邻的 2 个 N 原子又分别以另一杂化轨道及未杂化的 $2p$ 轨道和两端的 N 原子形成 σ 和 $p-p\pi$ 键。5 个 N 原子位于同一平面, 且均有垂直于该平面的 p 轨道, 这些 p 轨道形成一个 Π_2^+ 离域大 π 键。

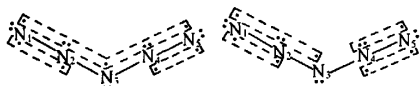


图 2 N_5^+ 的稳定结构

Fig.2 Stable structure of N_5^+

他们用 HMO 法计算了 N_5 分子, 发现 N_5 分子呈顺磁性, 单电子处在反键轨道 ϕ_4 上, 能量较高, 因此 N_5 分子在适当条件下会形成 N_5^+ 。各 N 原子的净电荷密度为: $Q_{N1} = Q_{N5} = -0.583$,

$Q_{N2} = Q_{N4} = 0.750$, $Q_{N3} = -0.333$ 。可见, N_5 分子中 N—N 单键为弱极性键, 分子偶极矩不为 0, 因此 N_5 分子属弱极性分子。

T. N. Minh 等人用 ab initio 量子化学理论计算了 N_5^+ 的能量, 结果表明^[12]: N_5^+ 计算的生成焓 $\Delta H_f^\circ = (1470 \pm 15)$ kJ/mol, 分解为 $N_2^+N_3^+(3\Sigma_g^-)$, 可释放出 44 kJ/mol 热量; 分解为 $N_2^+N_3^+(1\Sigma_g^-)$, 可释放出 181 kJ/mol 热量。

Wang Xin 等人用最近开发的 Gaussian-3 (G3) 法研究 5 种 N_5^+ 异构体的结构能量, 并在 MP2(FU)/6-31G(d) 能级上对其进行了鉴定^[13]。结果与先前文献报道吻合, 自然键轨道(NBO)分析表明, 该阳离子的稳定性可通过超级共轭效应被增强。

S. K. K. Ioannis 等人用偶联 3 倍和 4 倍- ζ 校正-一致性基础理论的 RCCSD(T) 法研究了 N_5^+ 的

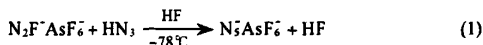
结构参数和键能数据^[15]。结果表明：用 4 倍 $-Z'$ 能级计算的结构参数与文献值最相符。他们给出了 $N(XY)_2^+ \rightarrow N^+(^1D) + 2XY(XY = N_2(X^1\Sigma_g^+))$ 单一潜能曲线，其对应于基态 $NXY^+(X^3\Sigma^-) + XY(X^1\Sigma_g^+)$ 的结合能为 59.8 kJ/mol。

3 N_3^+ 盐的合成

1998 年，日本工业科技机构采用质谱(MS)从氰尿酸三叠氮化物(CTA)的脉冲激光光解产物中检测到了 N_3^{+15} ，1999 年申请了专利^[16]，但没有以宏观规模得到 N_3^+ 盐的产品。

3.1 $N_3^+AsF_6^-$ 的合成

K. O. Christe 等人^[6]认为，在设计合成 N_3^+ 的方案中，最重要的是选择一种具有正电荷和适宜的配位体，并可发生放热偶合反应的含能起始原料。此外，还需要选择一种低温下有良好的溶解度、低熔点、高挥发性和偶极矩的溶剂。他们基于该理论合成的第一种 N_3^+ 盐是 $N_3^+AsF_6^-$ ，0.5 g 级规模制备工艺如下：将干燥的 $N_2F^+AsF_6^-$ 加入一个四氟乙烯-六氟丙烯制的安瓿瓶中，瓶的一端装有不锈钢阀。在 -196°C 下通过真空管加入无水 HF，加热至室温并搅拌，使 $N_2F^+AsF_6^-$ 溶解。然后使安瓿瓶与玻璃管连接，加入 HN_3 ，再切换至与金属管连接，于 -78°C 保温反应 3 d。反应完成后，于 -64°C 下抽真空除去挥发物，得白色固体 $N_3^+AsF_6^-$ 。反应式如下：



通常使 HN_3 过量以确保 $N_2F^+AsF_6^-$ 完全转化，产物物质的量收率约 80%，其低温 Raman 光谱见图 3。

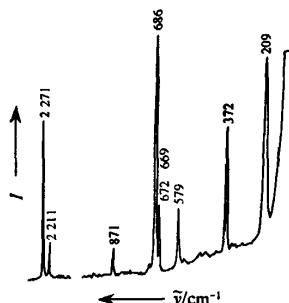
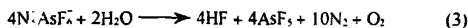


图 3 $N_3^+AsF_6^-$ 的低温 Raman 光谱

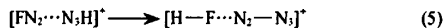
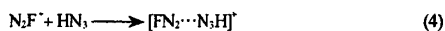
Fig.3 Low temperature Raman spectrum of $N_3^+AsF_6^-$

反应中生成的唯一副产物是 $H_2N_3^+AsF_6^-$ ， AsF_3 是由产物分解或体系中痕量水使产物水解造成的，反应式如下：



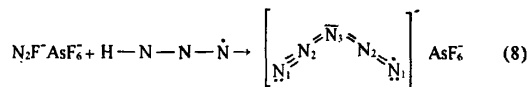
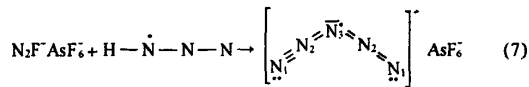
$N_3^+AsF_6^-$ 是一种白色固体，微溶于无水 HF，在 22°C 下勉强稳定，在 -78°C 下可储存数周而不发生明显分解。它在 -196°C 下于不锈钢容器中压碎时不发生爆炸，在 -130°C 下可暴露在波长为 488 nm 的 Ar 离子激光束(1.5 W)中。 $N_3^+AsF_6^-$ 是一种强氧化剂，在低温下可使有机物点火燃烧，遇水则猛烈爆炸。

北京理工大学的徐文国等人^[17]在 HF、MP2、B3LYP、MP4 和有 6-31G**、6-311++G** 及 AUG-cc-pVQZ 基础的 CCSD(T)能级上用 ab initio 和 DFT 法研究了 N_3^+ 的合成机理^[17]，认为该反应包括如下步骤：1) 首先 N_2F^+ 与 HN_3 反应生成一种离子-分子络合物(I)，其间通过一种没有活化能的长程库仑力连接；2) 随着 N—H 和 N—F 键的活化，络合物(I)转化为另一种离子-分子络合物(II)；3) 在经历一个四元环过渡结构后，络合物(II)分裂为 N_3^+ 和 HF。各步反应式如下：



计算结果表明，该反应为一个强放热反应，在 B3LYP/6-311++G**、MP4/6-311++G**、CCSD(T)/6-311++G** 和 B3LYP/AUG-cc-pVQZ 理论能级上整个反应的放热量分别为 321.4、328.1、331.9 和 311.0 kJ/mol，过渡状态(TS)能垒分别为 56.8、35.9、52.3 和 57.7 kJ/mol。

K. O. Christe 等人通过用 ^{15}N 标记的 HN_3 作原料与 $N_2F^+AsF_6^-$ 反应，用以鉴定其反应机理^[6]，反应式如下：



P. Robert 等人用归纳粒子群分析(Generalized Population Analysis)法和费米孔分析(Fermi Hole Analysis)法分析了 N_3^+ 。结果表明^[18]，作为合成前体一部分的 N_3^+ ，在 N_3^+ 中定域在分子相应的末端，它包含了 2 个部分干扰的三中心四电子键(3c-4e)。这种结构与 K. O. Christe 等人用示踪法得出的结论相符合。

(未完待续)

超级高能量密度材料N+5盐的合成与表征概况

作者: [于剑昆, YU Jiankun](#)
作者单位: [黎明化工研究院, 河南洛阳, 471000](#)
刊名: [化学推进剂与高分子材料](#)
英文刊名: [CHEMICAL PROPELLANTS & POLYMERIC MATERIALS](#)
年, 卷(期): 2010, 08 (5)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxtjygfzcl201005001.aspx