

超级高能量密度材料 N_5^+ 盐的合成与表征概况(续前)

于剑昆

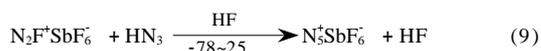
(黎明化工研究院, 河南洛阳 471000)

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1672-2191(2010)06-0006-05

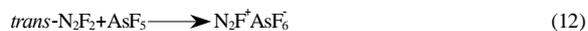
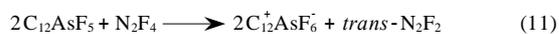
(续 2010 年第 5 期第 3 页)

3.2 $N_5^+SbF_6^-$ 和 $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ 的合成

由于 $N_5^+AsF_6^-$ 是一种在室温下勉强稳定的盐, 它极易发生爆炸。因此, 在该领域内的下一个目标是要合成更稳定的 N_5^+ 盐。在此前提下, V. Ashwani 等以 5 g 级规模合成了 $N_5^+SbF_6^-$ ^[19], 其安全生产工艺如下: 2 个四氟乙烯-六氟丙烯制的 U 形管通过一个多孔特氟隆过滤器连接, 并连接到金属真空管上。在一个 U 形管中加入称重的 NaN_3 , 另一个 U 形管中加入计量的 $N_2F^+SbF_6^-$, 然后分别在 2 个 U 形管中加入足量的无水 HF, 使固体溶解并冷却至 -196。借助一个动力学真空系统使第 1 个 U 形管中生成的 HN_3 和过量的 HF 通过过滤器压入第 2 个 U 形管, 然后使生成物缓慢温热至室温, 再真空除去 HF, 得到 $N_5^+SbF_6^-$ 固体, 收率 > 99%。第 2 个 U 型管中的反应式如下:



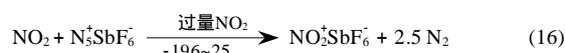
在上述反应中, 若用相对钝感的 $(CH_3)_3SiN_3$ 代替 HN_3 作原料, 可进一步提高工艺的安全性。反应可在 HF 或液态 SO_2 中进行, 产物有高的收率。该反应原料 $N_2F^+SbF_6^-$ 的制备包含多个步骤, 各步反应式如下^[3]:



通过用廉价的无机石墨片代替高度取向的高温石墨(HOPG), 在反应(12)中用催化计量的可再生固体 AlF_3 代替化学计量的 AsF_5 , 可显著改善整个工艺的成本和时间。

$N_5^+SbF_6^-$ 是一种无色吸湿性固体, 在室温下稳

定, DSC 数据显示在 70 时开始分解, 这可能是由于 SbF_5 是比 AsF_5 更强的 Lewis 酸的缘故。令人惊讶地发现 $N_5^+SbF_6^-$ 对撞击不敏感, 甚至在 200 kg·cm 的最大设定下也仅发生部分热分解。它可溶于 HF、 SO_2 和 CHF_3 等溶剂, 遇水会发生水解, 对全氟聚醚极其敏感, 接触后瞬间分解放出 N_2 。他们研究还发现, $N_5^+SbF_6^-$ 是一种强氧化剂, 它可使第一电离能 10.52 eV 的物质如 NO (9.26 eV)、 NO_2 (9.75 eV) 和 Br_2 (10.52 eV) 等氧化, 但不能使第一电离能 11.48 eV 的物质如 Cl_2 (11.48 eV)、 O_2 (12.07 eV) 和 Xe (12.13 eV) 等氧化。反应式如下:



在室温下于无水 HF 中使 $N_5^+SbF_6^-$ 与等物质的量的 SbF_5 反应, 可得到另一种无色固体盐 $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ 。该盐在室温下的稳定性与 $N_5^+SbF_6^-$ 相当, DSC 数据显示在 70 开始分解, 在约 30 有一个可逆的吸热熔融过程。反应式如下:



$N_5^+Sb_2F_{11}^-$ 晶体结构见图 4。

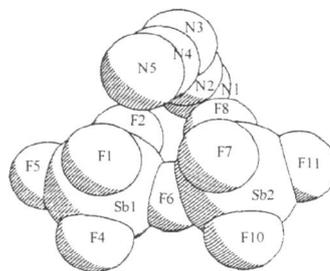


图 4 $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ 晶体结构

Fig.4 Crystal structure of $N_5^+Sb_2F_{11}^-$

用 Bruker 衍射计在 213 K 和 0.71073 nm 波长

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。

电子信箱: yujiankun@yahoo.com.cn

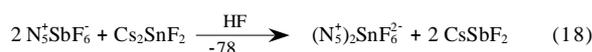
条件下测定 N₅⁺Sb₂F₁₁⁻ 的晶胞参数如下：单斜晶系，C2/c 空间组， $a=1.0913(8)$ nm， $b=1.2654(8)$ nm， $c=1.6675(11)$ nm， $\beta=90^\circ$ ， $\alpha=104.715(18)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ， $Z=8$ ，计算密度为 3.117 g/cm³，吸收系数 4.995 mm⁻¹， $F(000)=1888$ ，晶体尺寸 0.26 mm × 0.10 mm × 0.05 mm。Sb₂F₁₁⁻ 具有很小的刚性，它存在一个重叠构象和一个交叉构象，并展示一个宽范围的 Sb-F-Sb 桥角，其构象取决于晶格中的反离子。

3.3 (N₅⁺)₂SnF₆²⁻、N₅⁺SnF₅⁻ 和 N₅⁺B(CF₃)₄⁻ 的合成

W. W. William 等认为^[20]，在合成 N₅⁺ 盐过程中，只有少数的 N₅⁺F⁻ 盐是稳定的，另外由于 SbF₅ 是最强的 Lewis 酸，取代它是不易的，因此必须开发新的合成途径。

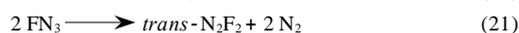
他们研究发现，N₅⁺ 盐的稳定性可通过用弱配位的堆积阴离子来进一步增强。基于此机理，他们用无水 HF 作溶剂，使 N₅⁺SbF₆⁻ 与 Cs₂SnF₆ 于 -78

下反应，得到了 (N₅⁺)₂SnF₆²⁻，具有高的收率和高达 94% 的纯度，反应式如下：



该盐的合成极有意义，因为它是第一种每个阴离子含 2 个 N₅⁺ 的盐，这不仅证实了这类盐的存在，也证实离子氮同素异形体是可以获得的。

(N₅⁺)₂SnF₆²⁻ 是一种在室温下基本稳定的白色固体，它对摩擦极为敏感。在稍高的温度下，(N₅⁺)₂SnF₆²⁻ 会损失一个 FN₅ 而形成 N₅⁺SnF₅⁻。在用 FT-IR 检验产物时，没有发现 FN₅ 分子存在，而是只检测到了它的分解产物 FN₃ 和 N₂，还有一些 *trans*-N₂F₂、NF₃。这导致人们去研究 FN₅ 的稳定性和寿命。M. N. Heather 等通过实验和计算表明^[21]，FN₅ 极不稳定，预测的寿命仅在纳秒范围，这与上面的实验结果相符合。



N₅⁺SnF₅⁻ 在室温下也是一种白色固体，在 50~60 下开始分解，反应式如下：



固体 (N₅⁺)₂SnF₆²⁻ 的 Raman 光谱见图 5。在无水 HF 中用 ¹¹⁹Sn-NMR 光谱表征了 N₅⁺SnF₅⁻ 的结构，结果表明，SnF₅⁻ 是以 Sn₂F₁₀²⁻ 和 Sn₄F₂₀⁴⁻ 混合物的形式存在的。

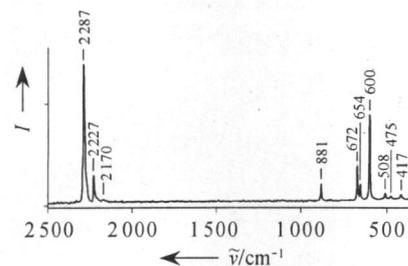
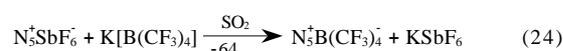


图 5 固体 (N₅⁺)₂SnF₆²⁻ 的 Raman 光谱

Fig.5 Raman spectrum of solid (N₅⁺)₂SnF₆²⁻

W. W. William 等利用复分解路线还合成了 N₅⁺B(CF₃)₄⁻，由于用无水 HF 不能很好地分离产物，故选用液态 SO₂ 作溶剂，反应式如下：

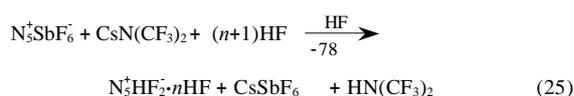


由于 CsSbF₆ 在 SO₂ 中的溶解度低于 KSbF₆，因此用 Cs[B(CF₃)₄] 代替 K[B(CF₃)₄]，可进一步改善产品的纯度。

N₅⁺B(CF₃)₄⁻ 在室温下是一种稳定的白色固体，在 55~60 下开始分解。上述几种盐的热分解温度相似的现象说明，它们的热分解是由 N₅⁺ 的稳定性决定的。

3.4 N₅⁺HF₂⁻·nHF、N₅⁺BF₄⁻、N₅⁺PF₆⁻ 和 N₅⁺SO₃F⁻ 的合成

在尝试性地使 N₅⁺SbF₆⁻ 与 CsN(CF₃)₂ 于 -78 下在无水 HF 中反应来制备 N₅⁺N(CF₃)₂ 的工艺中，在 -64 除去挥发物后，意外地得到了 N₅⁺HF₂⁻·nHF，它是极大过量的 HF 与 N(CF₃)₂ 反应得到的，反应式如下：



分离得到的 N₅⁺HF₂⁻·nHF 是一种透明的液体，其低温 Raman 光谱见图 6。将 N₅⁺HF₂⁻·nHF 加热至室温时分解为 *trans*-N₂F₂、NF₃ 和 N₂，可通过在 -196 下用 FT-IR 光谱检测不凝性气体来验证。

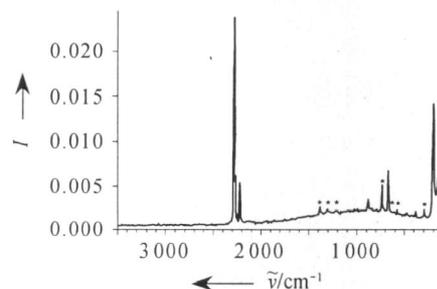
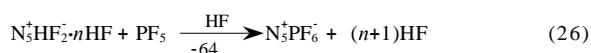


图 6 N₅⁺HF₂⁻·nHF 的低温 Raman 光谱

Fig.6 Low temperature Raman spectrum of N₅⁺HF₂⁻·nHF

用比HF更强的Lewis酸如PF₅、BF₃和HSO₃F来检验 N₅⁺HF₂·nHF 的反应性，结果生成了相应的 N₅⁺ 盐，反应式如下：



这些新的N₅⁺盐均为室温下基本稳定的白色固体，N₅⁺BF₄⁻和N₅⁺SO₃F⁻的低温 Raman 光谱分别见图 7、8。

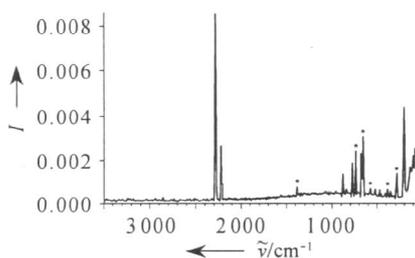


图 7 N₅⁺BF₄⁻ 的低温 Raman 光谱

Fig.7 Low temperature Raman spectrum of N₅⁺BF₄⁻

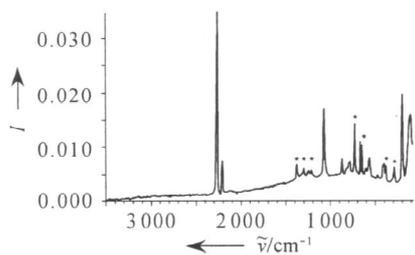


图 8 N₅⁺SO₃F⁻ 的低温 Raman 光谱

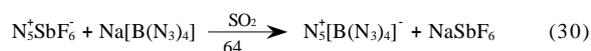
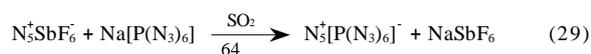
Fig.8 Low temperature Raman spectrum of N₅⁺SO₃F⁻

3.5 含能反离子 N₅⁺ 盐的合成

前面提到的 N₅⁺ 盐的阴离子均为不含能的，而真正的 HEDM 需要一种含能的阴离子。出于该原因，H. Ralf 等研究了在 HF、SO₂、CHF₃ 或乙腈等溶剂中使 N₅⁺SbF₆⁻ 与 CsClO₄、CsNO₃、CsN₃ 等发生复分解反应^[22]，但均未成功，主要原因是不能提供足够的晶格能。D. Dixon 等进行了更全面的理论分析^[23]，结果表明：在考虑熵校正因素后，N₅⁺N₃⁻ 是不稳定的，瞬间会分解为 N₃ 和 N₂。S. Fou^[24] 和 L. Gagliardi^[25] 等分别研究了 N₅⁺N₅⁻ 的稳定性，指出 N₅⁺N₅⁻ 在理论上可作为一种稳定的化合物存在，但在考虑活化能垒和晶格能等因素后，目前还没有一个可行的合成途径。

然而，在上述窘迫的环境下，还是成功合成了 2 种含能阴离子的 N₅⁺ 盐：N₅⁺[P(N₃)₆]⁻ 和 N₅⁺[B

(N₃)₄]⁻，反应式如下^[22]：



2 种 N₅⁺ 盐的 N 质量分数分别高达 91.2% 和 95.7%，它们对冲击极为敏感，轻微的刺激或温热至室温即发生猛烈的爆炸。其低温 Raman 光谱分别见图 9、10。曾试图在无水 HF 中进行上述反应，但因 HF 与多叠氮阴离子发生副反应而未获成功。

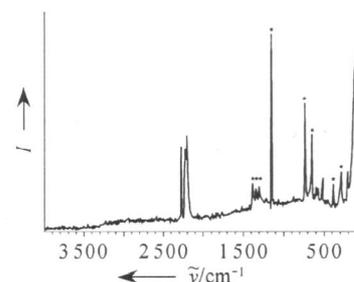


图 9 N₅⁺[P(N₃)₆]⁻ 的低温 Raman 光谱

Fig.9 Low temperature Raman spectrum of N₅⁺[P(N₃)₆]⁻

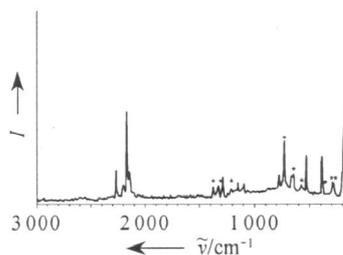


图 10 N₅⁺[B(N₃)₄]⁻ 的低温 Raman 光谱

Fig.10 Low temperature Raman spectrum of N₅⁺[B(N₃)₄]⁻

4 结束语

氮簇化合物具有很高的正生成热、高的密度和能量，且爆轰产物清洁，因而具有作为 HEDM 的潜力。理论研究表明，它们在用作单元推进剂时，可提供高达 350~500 s 的比冲，是未来火箭推进剂的理想替代原料组分。

1999 年美国爱德华兹空军基地的 K. O. Christie 等成功合成了 N₅⁺AsF₆⁻ 盐，它是一个多世纪以来被人工合成的第一种真正的氮簇化合物，具有划时代意义，有望在火箭设计方面突破一个能量障碍。随后他们又合成了 13 种新型 N₅⁺ 盐，并进行了表征。令人惊讶地发现，N₅⁺SbF₆⁻ 在 70 以下是热稳定的，且对冲击不敏感。(N₅⁺)₂SnF₆²⁻ 的合成证明了 1 个阴离子与 2 个 N₅⁺ 组成的盐存在的

可能,而 $N_5^+[P(N_3)_6]^-$ 和 $N_5^+[B(N_3)_4]^-$ 的合成则证明了 N_5^+ 与含能阴离子结合的可能性。然而,氮簇化合物的合成目前还面临诸多挑战,如它们有高的感度,且合成方法和原料极为有限。因此,它们的研究存在高风险,尚需进一步探索。

(续完)

参考文献

- [1] 张德雄, 张衍, 王伟平, 等. 高能量密度材料(HEDM)研究开发现状及展望[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 284-288.
- [2] 张光全, 董海山. 氮簇合物——潜在的高能密度材料候选物[J]. 含能材料, 2001, 12(增刊): 105-113.
- [3] Christe K O. Recent advances in the chemistry of N_5^+ , N_5^- , and high-oxygen compounds[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(3): 194-204.
- [4] Christe K O, Dixon D A. A quantitative scale for the strength of Lewis acids[C]//The ACS 14th Winter Fluorine Conference. St-Peterburg, FL Jan, 1999:17-22.
- [5] Rebecca P. N_5^+ cation makes explosive debut[J]. Chemical & Engineering News, 1999, 77(1): 7.
- [6] Christe K O, William W W, Jeffrey A S, et al. N_5^+ : a novel homolepic polynitrogen ion as a high energy density material[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(13/14): 2004-2009.
- [7] Christe K O, David A D, Douglas M, et al. On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 101(2): 151-153.
- [8] Christe K O, William W W. Pentanitrogen(1+) cation and salt containing the same: US, 6224696[P]. 2001.
- [9] 彦君. N_5 可能成为高能新组分[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(2): 60.
- [10] 廉鹏, 来蔚鹏, 王伯周, 等. N_5^+ 、 N_5^- 、 N_8 、 N_{10} 结构与稳定性的密度泛函理论[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 28-31.
- [11] 余国锋, 葛杏莉. N_5 分子及其HMO法研究[J]. 孝感师专学报(自然科学版), 1999, 19(4): 45-48.
- [12] Minh T N, Tae-kyu H. Theoretical study of the pentanitrogen cation(N_5^+)[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 317(12): 135-141.
- [13] Wang Xin, Hu Hairong, Tian Anmin, et al. An isomeric study of N_5^+ , N_5 , and N_5^- : a Gaussian-3 investigation [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 329(56): 483-489.
- [14] Ioannis S K K, Aristotle P, Aristides M. On the bonding nature of the $N_5^+(=N(N_2)_2^+)$ cation and related species $N(CO)_x^+$, $N(NH_3)_x^+$, and NR_x^+ , $x=1,2$ and $R=He, Ne, Ar, Kr$. Do we really need the resonance concept [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(17): 4435-4442.
- [15] Takehiro M, Tsuguyori O, Takako N, et al. Pulsed laser photolysis of cyanuric triazide[J]. 火薬学会誌, 1998, 59(4): 200-203.
- [16] 松永猛裕, 大花継頼, 中村拳子, 等. 室素重合体及びその製造方法: JP, 11-043315[P]. 1999.
- [17] Xu Wenguo, Li Guoliang, Wang Lijie, et al. Ab initio and density functional theory study of the mechanism of synthesis of the N_5^+ cation[J]. Chemical Physics Letters, 1999, 314(34): 300-306.
- [18] Robert P, Jana R, Karl J, et al. On the nature of bonding in N_5^+ ion[J]. Journal of Molecular Structure (Theochem), 2001, 545(1/2/3): 255-264.
- [19] Ashwani V, William W W, Vandana V, et al. Polynitrogen chemistry: synthesis, characterization, and crystal structure of surprisingly stable fluoroantimonate salts of N_5^+ [J]. Journal of American Chemical Society, 2001, 123(26): 6308-6313.
- [20] William W W, Ashwani V, Vandana V, et al. Polynitrogen chemistry: preparation and characterization of $(N_5)_2SnF_6$, N_5SnF_5 , and $N_5B(CF_3)_4$ [J]. Chemistry-A European Journal, 2003, 9(12): 2840-2844.
- [21] Heather M N, Mark S G, Karl C, et al. On the existence of FN_5 , a theoretical and experimental study[J]. Journal of the Physical Chemistry A, 2003, 107(34): 6638-6647.
- [22] Ralf H, Stefan S, Thorstern S, et al. High-energy-density materials: synthesis and characterization of $N_5^+[P(N_3)_6]^-$, $N_5^+[B(N_3)_4]^-$, $N_5^+[HF_2]^- \cdot nHF$, $N_5^+[BF_4]^-$, $N_5^+[PF_6]^-$, and $N_5^+[SO_3F]^-$ [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(37): 4919-4924.
- [23] Dixon D A, Feller D, Christe K O, 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 $N_5^-N_5^+$, and experimental evidence for the insability of $N_5^+N_3^-$ [J]. Journal of American Chemical Society, 2004, 126(3): 834-843.
- [24] Gagliardi L, Orlandi G, Evangelisti S, et al. A theoretical study of the nitrogen clusters formed from the ions N_3^- , N_5^+ , and N_5^- [J]. Journal of Chemical Physics, 2001, 114(24): 10733-10737.
- [25] Fou S, Wilson K J, Bartlett R J. On the stability of $N_5^+N_5^-$ [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106(18): 4639-4644.

Synthesis and Characterization Status of Super High Energy Density Material N_5^+ Salt

YU Jiankun

(Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471000, China)

Abstract: The nitrogen cluster compounds are ideal alternative raw material components of future rocket propellant. They possess high positive formation heat, high density, high impulse and clean detonation products. $N_5^+AsF_6^-$ successfully synthesized in 1999 is the first real nitrogen cluster compound artificially synthesized over a century, which possesses the epochal significance. The N_5^+ has stable C_{2v} symmetrical resonance structure. The synthesis, properties and characterization status of several N_5^+ salts are introduced in detail.

Key words: N_5^+ salt; nitrogen cluster compound; high energy density material; synthesis; characterization

(上接第5页)

- [28] Lippincott W. Grain geometry effects on LOVA gun propellant at high pressures and various strain rates: DE, 8501094[P]. 1985.
- [29] Berteau G. Compositions modifying ballistic properties and propellants containing such compositions: US, 5639987[P]. 1997.
- [30] Russell R Jr. Propellant binders cure catalyst: US, 4379903[P]. 1983.
- [31] Gore G M, Tipare K R, Bhatewara R G, et al. Evaluation of ferrocene derivatives as burn rate modifiers in AP/HTPB composite propellants[J]. Defence Science Journal, 1999, 49(2): 151-158.
- [32] 宋秀铎. 绿色有机铋盐的合成及其在双基系固体推进剂中的应用[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2005.
- [33] 王克强, 张晓宏. 环境友好型固体推进剂研究进展[C] //2006年火炸药新技术研讨会论文集. 西安: 中国兵工学会火炸药专业委员会, 2006: 350-351.
- [34] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝解合成六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 52-53.
- [35] 于天梅. 黑索金绿色合成工艺的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [36] 葛忠学, 李高明, 洪峰, 等. 绿色硝化技术合成 HMX 的小试工艺研究[J]. 火炸药学报, 2002(1): 45-47.
- [37] 王庆法, 石飞, 张香文, 等. 缩水甘油硝酸酯的绿色合成[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 14-16.
- [38] 吴强, 谢洪涛, 袁伟, 等. 硝酸酯绿色硝化工艺研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(3): 5-10.
- [39] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S. Application of supercritical carbon dioxide in energetic materials processes: a review[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 6523-6533.
- [40] 兵器工业情报所. 世界火炸药技术发展分析[R], 2008.
- [41] Benjamin Y S, Russell Reed, Roger L Miller, et al. Degradable binder explosives: US, 4293352[P]. 1981.

Research Progress of Green Energetic Materials

ZHAO Ying

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The greening achievement and progress of energetic materials in the fields of novel raw materials, synthesis of raw materials and manufacturing technologies are reviewed. The novel green raw materials mainly include high energy density materials, energetic thermoplastic elastomers and non-toxic catalysts. The green synthesis technologies mainly include N_2O_5 green nitration technique, the use of green solvent supercritical CO_2 and biosynthesis technique. The green manufacturing technologies mainly include twin-screw extrusion (TSE) molding technique, reusable press-fit explosive technique and degradable plastic bonded explosive (PBX) technique, etc. The development direction and prospect of the green energetic materials are commented.

Key words: green chemistry; energetic material; raw material; synthesis; manufacturing technique

亨斯曼新推无增塑剂热塑性 聚氨酯弹性体产品

近日, 亨斯曼聚氨酯部门在 2010 意大利制鞋及皮具机械技术国际博览会上 (SIMAC) 新推出一款牌号为 AVALON65AS 的制鞋领域用热塑性聚氨酯弹性体 (TPU)。该新品不含增塑剂, 邵 A 硬度为 65, 可用于生产环保型休闲鞋、童鞋以及安全靴。除了具有柔软、耐用以及可注塑的优异性能, AVALON65AS 还具有防滑的功能, 并能完美黏合鞋底夹层系统。此外, 它使用

方便, 只需普通注塑设备及滚塑机即可处理, 目前处于试用期, 有望在 2011 年上市推广。

同时, 公司制鞋部商务经理 Alfons Tremml 表示: “普通 TPU 产品硬度要达到邵 A 65 时必须使用增塑剂。然而, 由于我们对 AVALON65AS 的成分进行了改良, 调整催化剂的使用, 因而该产品在不添加增塑剂的情况下就达到与普通 TPU 产品一样的邵氏硬度。”

此外, 该公司还展出了水基聚醚系统及无锡聚氨酯产品, 用于鞋类制造。 (郭智臣提供)