科学通报 2023 年 第 68 卷 第 25 期: 3247 ~ 3249
南京理工大学建校70周年专辑 悦读科学
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

高氮化合物氮含量极限之限——超高能含能材料?

曾志伟, 汤永兴*

南京理工大学化学与化工学院, 南京 210094

* 联系人, E-mail: yongxing@njust.edu.cn

Pushing the limits of nitrogen content of high-nitrogen energetic compounds: Untrahigh-energetic materials?

Zhiwei Zeng & Yongxing Tang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China

* Correspongding author, E-mail: yongxing@njust.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2023-0700

含能材料是一类储存大量化学能并能在一定外界刺激作用下独立发生化学反应将其快速释放的物质, 是武器装备实现远程打击和高效毁伤的能量载体, 是保障国民经济发展和国家安全的支撑材料. 1863年, 德国人首次合成了著名的单质炸药——三硝基甲苯(TNT), 在1902年实现军事应用, 并依然沿用至今. 正所谓一代材料, 一代装备. 随着黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)及六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等高能炸药的相继问世, 武器装备得到不断升级, 作战能力不断提升. 作为当前常规毁伤技术的制高点, 超高能含能材料(能量水平比常规炸药至少高一个数量级的新型高能物质)的发展及应用能够提升武器的作战效能, 将从根本上改变作战样式和战争形态. 因此, 发展新一代超高能含能材料受到世界各国的高度重视.

围绕超高能含能材料的重大需求, 除了金属氢和亚稳态核同质异能素的不断探索, 全氮化合物因其含有大量的氮氮储能键, 也是含能材料领域的前沿和研究热点之一[1,2]. 理论计算表明, 全氮化合物全部释放的能量可达3~8倍TNT当量, 理论推进比冲可达350~500 s, 且具有爆轰产物清洁等优点. 然而, 由于氮原子的电负性大, 分子结构中的氮原子越多, 相邻氮原子间的排斥力越大, 化合物越不稳定, 全氮含能化合物的合成极具挑战性. 从热力学角度而言, 该类化合物极易分解成更加稳定的N_2分子(目前唯一的全氮物质). 为实现全氮化合物的制备, 科研工作者一直努力寻求新颖的合成方法和稳定化技术来不断突破氮含量的极限.

四唑因其本身具有较高的氮含量, 常用作制备高氮含能化合物的重要单元. 南京理工大学程广斌教授等人[3]以1,5-二氨基四唑为原料, 通过对重氮化偶联反应制备了以–NH–N^+–NH–桥联的具有11个氮原子(N_{11})直接相连的含能盐, 并通过单晶衍射技术证实了结构. 这是目前报道的具有最长氮链的多氮化合物, 为合成具有新颖结构、含有更长氮链及全氮化合物提供了新的思路. 然而, 分子中氯离子的存在大大降低了其氮含量(73.54%). 随后, 南京理工大学叶志文教授等人[4]以5-氨基四唑为原料, 通过关环和氧化两步法合成了具有偶氮桥联4个四唑的高氮化合物, 并进一步与水合肼进行离子化反应, 制备了结构新颖的高氮肼盐, 其氮含量达到83.97%, 分解温度达到202°C, 且具有合成路线简单、易于规模化制备等优势. 德国慕尼黑大学Klapötke教授等人[5]通过重氮化和分子内关环反应制备出一种新型高氮化合物(C_2N_{14}), 其氮含量高达89.08%. 但该化合物对外界刺激极其敏感, 在极度轻微的碰撞下即可发生爆炸. 此外, 德国Banert等人[6]制备的四叠氮甲烷(CN_{12})将氮含量推向了一个新的高度(93.33%).

然而, 骨架中碳原子的存在极大限制了氮含量的进一步提升, 科研工作者不断探索具有全氮结构单元的稳定化制备方法, 其中离子型全氮是极有可能首先获得应用的一类. 全氮阳离子方面, 美国南加州大学Christe教授等人[7]于1998年首次合成出呈V形链状结构的全氮阳离子(N_5^+), 是国际公认的全氮物种分离的重大突破. 然而, N_5^+稳定性极差, 且反应条件苛刻, 需要在超低温和无水HF中进行制备, 量化生产困难, 阻碍了以N_5^+为基的含能离子化合物的发展, 同时阴离子的存在使得其氮含量仅为27.05%.

全氮阴离子方面, 自1903年环状五唑阴离子(*cyclo*-N_5^-)结构被提出以来, 国内外学者围绕该类化合物开展了大量研究, 但一直未能获得突破. 因此, *cyclo*-N_5^-的稳定化合成技术成为国际公认的技术难题. 围绕这一难题, 南京理工大学国

© 2023《中国科学》杂志社

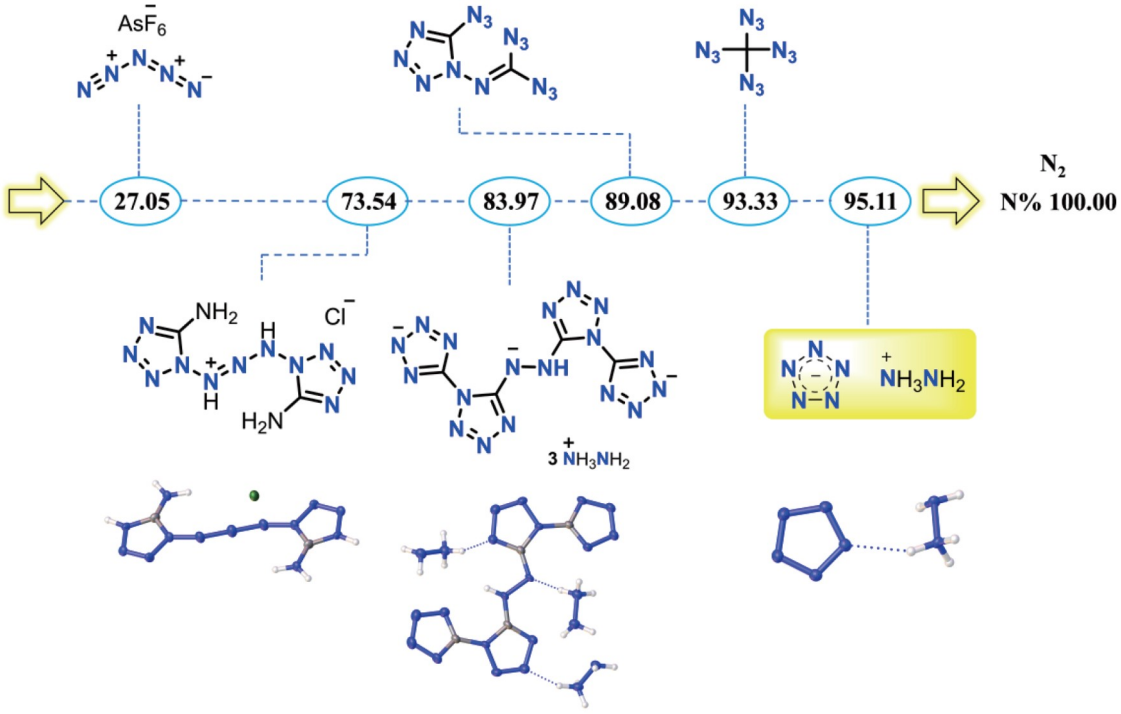

图 1 不同氮含量的高氮含能化合物
Figure 1 High nitrogen energetic compounds with different nitrogen contents

防科技创新团队经过多年的刻苦钻研，提出了氧化还原辅助法技术路线，先加入保护性助剂来保护键能小的氮氮单键，再采用选择性切断试剂完成芳基五唑C–N键的断裂，首次制备出环境条件下稳定存在的环状五唑阴离子盐$(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$，实现了*cyclo*-$N_5^-$的颠覆性突破，使离子型全氮化合物的研究迈向了一个新高度，占领了新一代超高能含能材料研究的国际制高点，相关研究成果相继发表在*Science*[8]和*Nature*[9]等期刊上．以此为基础，研究团队不断创新，通过离子复配技术不断实现高氮阳离子的引入，最终将肼离子($N_2H_5^+$)和全氮五唑阴离子结合，实现了超高氮含量五唑肼盐(95.11%)的制备，其基础性能研究和国防领域的应用仍然在不断探索[10,11]．

目前基于全氮化合物的分子和氮簇(氮含量100%)已进行了大量的理论计算，但是通过物理或者化学制备出稳定的物质尚未报道．总之，尽管不能仅通过氮含量来衡量含能材料的能量水平，但不断突破氮含量的极限一直是化学工作者和含能材料研究者追求的目标．时间将会证明氮含量的极限将达到多少，全氮超高能含能材料是否具有实际制备的可能，但过去和现在N–N键不稳定的情况下持续突破氮含量仍然是合成化学和含能材料领域极具重要意义的基础研究．

推荐阅读文献

1 Yount J, Piercey D G. Electrochemical synthesis of high-nitrogen materials and energetic materials. Chem Rev, 2022, 122: 8809–8840
2 O'Sullivan O T, Zdilla M J. Properties and promise of catenated nitrogen systems as high-energy-density materials. Chem Rev, 2020, 120: 5682–5744
3 Tang Y, Yang H, Wu B, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N_{11} energetic salt. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 4875–4877
4 Dong Z, Ye Z. Synthesis and properties of salts derived from $C_4N_{18}^{2-}$, $C_4N_{18}H^{3-}$ and $C_4N_{18}H_3^-$ anions. J Mater Chem A, 2020, 8: 25035–25039
5 Klapötke T M, Martin F A, Stierstorfer J. C_2N_{14}: An energetic and highly sensitive binary azidotetrazole. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 4227–4229
6 Banert K, Joo Y H, Rüffer T, et al. The exciting chemistry of tetraazidomethane. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 1168–1171
7 Christe K O, Wilson W W, Sheehy J A, et al. N_5^+: A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 2004–2009

8 Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo*-N_5^- in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$. Science, 2017, 355: 374–376

9 Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates. Nature, 2017, 549: 78–81

10 Yang C, Zhang C, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of *cyclo*-pentazolate salts of NH_4^+, NH_3OH^+, $N_2H_5^+$, $C(NH_2)_3^+$, and $N(CH_3)_4^+$. J Am Chem Soc, 2018, 140: 16488–16494

11 Xu Y, Tian L, Li D, et al. A series of energetic *cyclo*-pentazolate salts: Rapid synthesis, characterization, and promising performance. J Mater Chem A, 2019, 7: 12468–12479