

氮杂多环硝胺炸药的骨架结构与稳定性

1. 氮杂环骨架的键角与硝胺炸药稳定性

硝胺单质炸药化合物,无论是单环化合物,还是多环化合物,其母环主要是由 C 和 N 相间隔组成氮杂环骨架。一般硝胺单质炸药母体上无双键,C、N 原子均为 sp^3 杂化。没有环张力存在的单一 C 原子的 sp^3 杂化轨道分别指向正四面体的 4 个顶点,4 个轨道的对称轴彼此间的夹角正好是 $109^\circ 28'$ 。单一氮原子的 4 个 sp^3 杂化轨道上,只有 3 个未成对电子,另外还有 1 对孤对电子,这样只能结合 3 个其它原子,分子的空间构型就不再是正四面体形了,又由于孤对电子对成键电子的排斥作用,使键角由 $109^\circ 28'$ 被压缩到 107° 。

sp^3 杂化的 C、N 原子成环后形成的多边形,不是平面结构,可能是椅式、船式等结构。C 的键角发生变化,而不是正常的键角 $109^\circ 28'$,如果与正常的键角偏差越大,亦即是键角的变形程度越大,环的稳定性就越差。同样 N 的键角也发生变化,而不是正常的键角 107° ,如果与正常的键角偏差越大,亦即是键角的变形程度越大,环的稳定性就越差。多环硝胺单质炸药中的环张力能为其增加炸药的能量,但环张力过大,将影响其稳定性,进而影响单质炸药的安全性能。另一方面,环张力较大的化合物,合成反应步骤多,技术难度大。因此掌握环张力与稳定性之间的平衡关系,可以设计和合成相对稳定的多环硝胺单质炸药。

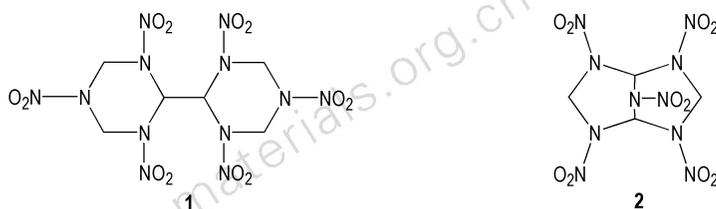
对由 C 组成的三元环平面环状化合物而言,键角的变形程度为: $109^\circ 28' - 60^\circ = 49^\circ 28'$; 非平面结构的四元环,按平面结构计算,其键角的变形程度为: $109^\circ 28' - 90^\circ = 19^\circ 28'$; 同样非平面结构的五元环,按平面结构计算的键角变形程度为: $109^\circ 28' - 108^\circ = 1^\circ 28'$; 化合物的环稳定性顺序为: 三元环 < 四元环 < 五元环。而六元环: $120^\circ - 109^\circ 28' = 10^\circ 32'$, 八元环: $135^\circ - 109^\circ 28' = 25^\circ 32'$ 。考虑到实际分子的非平面结构(船式和椅式结构),以及 N 原子参与成环,其稳定结构的键角为 107° 等因素,分析发现氮杂六元环稳定性最好,其次是五元环具有相对的稳定性,五元环并六元环也具有一定的稳定性。这也许可以理解解释 RDX 与 HMX 具有同样的分子组成碎片 CH_2NNO_2 ,但六元环结构的 RDX 其感度 ($H_{50}: 35 \sim 53 \text{ cm}$) 明显低于八元环结构的 HMX ($H_{50}: 32 \text{ cm}$) 的现象。

现有硝胺单质炸药中,感度相对低一点的化合物除了六元环的 RDX 外,还有六元环的 2,4,6-三氮杂-2,4,6-三硝基环己酮(662),五元环并六元环结构的 2,4,7,9-四硝基-2,4,7,9-四氮杂双环[4,3,0]壬酮-8(K-56),以及六元环并六元环结构的 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双环[4,4,0]癸烷(四硝基二并哌嗪,TNAD),这些化合物的结构骨架都是以六元环为主体,再去并六元环或五元环。比较发现,五元环并五元环的硝胺单质炸药,其感度比六元环、或五元环并六元环的硝胺单质炸药感度高,如五元环并五元环的四硝基甘脲和双环-HMX 感度较高。

2. 相对稳定的氮杂多环硝胺炸药的设计策略

设计合成能量水平更高、稳定性好的高能化合物是炸药合成工作者的永恒主题,多环、笼状硝胺炸药是高能化合物的研究热点。笼状化合物硝胺炸药(如 CL-20)分子中组成笼状骨架的 C、N 原子,刚性强、可变性差,导致环张力、环扭力较高,使 CL-20 的感度高于 HMX。设计和合成多环硝胺炸药,适当减少环张力、环扭力,可以得到高能低感的硝胺单质炸药化合物。

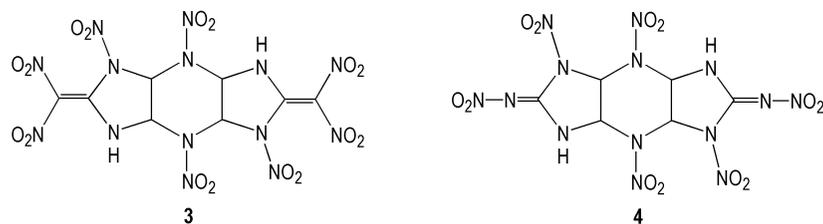
考虑 RDX 的相对稳定性,借鉴其六元环的骨架环结构,设计氮杂六元环的吡啶、吡嗪类含能离子盐,以 C—C 相联的联 RDX(见结构式 1)和[3,3,3]并环 RDX(见结构式 2),这些含能化合物将具有一定的高能量、高密度和低感度特征,有些设计的化合物,其爆炸性能与 HMX、CL-20 相当,感度与 RDX 相当,是高能低感单质炸药研究的主要发展方向之一。(Shen Cheng, Lu Ming. *J. of Phys. Chem. A*, 2015, 119(29): 8250–8255)



双五元环、笼状环由于环张力大,会导致相应含能化合物稳定性降低,在硝化反应时易开环,合成收率低,预测其化合物的机械感度往往较高。研究发现,在双五元环中插入一个六元环,即采用“565”结构的多硝基化合物具有优异的高能低感性能。初步分析其原因有两个方面:一是氮杂六元烷环的椅式或船式或近似平面的对称结构,二是六元环的环张力小于五元环的环张力;综合两个方面原因,六元环与五元相嵌环结合后,提高了五元环的稳定性。用结晶化学法计算氮杂稠环硝基化合物的密度时,五环并五环硝胺的堆积系数为 0.66,而五环并六环硝胺的堆积系数为 0.70,这

一点也印证了五环并六环结构的相对高密度和稳定性。掌握这些结构稳定和钝感的机理规律,是设计多环氮杂高能低感硝胺炸药的前提。(Qinhua Li, Pengcheng Wang. *Structural Chemistry*, 2015, 26(3): 667-674; 申程, 陆明. 高等学校化学学报, 2015, 36(1): 142-148).

理论设计了一类多硝基氮杂三环化合物,其骨架结构为十二氢二咪唑[4,5-b:4',5'-e]并吡嗪的“5环并6环并5环”(简称565)构型,经过优化发现,其稳定构型与CL-20构型有些相似,能形成类似笼状化合物的空间排布,而两侧相并的两个咪唑五元环,引入了与钝感单质炸药硝基胍和FOX-7类似的结构(见结构式3和4),可通过共轭作用达到稳定分子的效果,也可实现在分子中引入更多硝基。借助于量子化学手段,对以此母体为基础的多硝基化合物的结构、性能和感度进行分析预测,该“565”结构可能存在3种可能的空间构型:船式、椅式和平面。计算结果表明,船式构象的分子势能最低,椅式构象为分子势能最高的构型。船式构象中硝基能分散地排布在母环骨架周围,这样硝基间距离最远,斥力最小;而椅式构象中可以看到部分硝基间距离过近,空间拥挤,相互排斥,这样的排斥直接导致了分子的能量升高,影响其稳定性。(王鹏程, 陆明. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 596-601)



三个环的六氮杂螺桨烷结构骨架,特别是{4,4,4} (见结构式5)、{4,4,3}、{4,3,3}六氮杂螺桨烷结构,均具有环张力适当、堆积密度高的优势,表明其具有较高的潜能和一定的稳定性。韩国研究人员设计合成了六氮杂{3,3,3}螺桨烷(见结构式6),其分子环张力能为 $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,生成焓为 $-125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,是一类新型高密度多环硝胺单质炸药。六氮杂螺桨烷结构骨架作为硝胺炸药的主体结构,可以进一步提高炸药的能量,同时采用合适的六元环和五元环组合的螺桨烷,即{4,4,3}、{4,3,3}六氮杂螺桨烷结构,可以兼顾能量和稳定性的统一。(Young Gyukim, Jin Seuk-kim. *USP 8609861 B1*, 2013. 12)



3. 结 语

含能化合物一般可分为两类化合物,一类靠分子内氧化元素与可燃元素的快速氧化还原反应产生大量的能量,这类化合物分子内有含能基团($-\text{C}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}-\text{NO}_2$ 和 $-\text{O}-\text{NO}_2$);另一类是分子中含有像 $\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 这些“高势能化学键”,通过生成更多“低势能键”来释放大量的多(高)氮化合物(如 TKX-50)。第一类化合物一般由母体化合物和含能基团组成,在含能基团相同的条件下,其稳定性主要取决于不含能量的、提供可燃元素的母体框架的立体结构,以及母体框架与含能基团的相互作用,包括连接键的结合强度、含能基团的空间位阻等立体效应。因此在设计新型含能化合物时,要考虑含能化合物母体环的立体骨架结构。

陆 明

南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094

e-mail: luming@njust.edu.cn

NSAF 联合基金资助项目(U1530101)