

取代基对唑类含能化合物熔点的影响规律

取代基是影响唑类含能化合物熔点的主要因素之一,包括甲基、氨基、硝基、氰基和叠氮基等取代基,它们之所以能够对化合物的熔点产生影响主要是因为取代基能使母体结构的 π 电子(或 p 电子)分布发生变化,即取代基共轭效应。分子极性、偶极距和氢键等都会受到取代基共轭效应的影响,所以化合物的密度、熔沸点等物化性质会相应发生变化,同时分子的对称性也会受到影响。(Wei, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 5019)

1. 母体组成与电子结构对熔点的影响

唑类分子 π 电子离域化程度很大,C 原子上缺失电子,非键电子被固定在 N 原子上,使得 N—H 键极性变大,极易与相邻分子形成较强的分子间氢键,如吡唑分子在固态和浓液体中通过分子间氢键形成了环状二聚体,其熔点和沸点较高,但低于咪唑;咪唑分子既是氢键供体,又是氢键受体,并且只能形成分子间氢键,在固态中以一定的角度形成类似于链状、具有坚韧结构的晶体,具有较高的熔点(90 °C)和沸点(256 °C),与之对比,1-甲基咪唑常温下为液体,熔点仅为 -6 °C。和其它的五元杂环相比,四唑分子中 C 原子的 π 电子密度最低,存在分子间氢键,熔点高达 156 °C。(Eicher, T., & Hauptmann, S. *The Chemistry of Heterocycles—Structures, Reactions, Synthesis and Applications*. 2012. German: Wiley-VCH Verlag & Co.)

2. 氢键对唑类含能化合物熔点的影响

一般来说,含有甲基的单吡唑类含能化合物熔点普遍较低,这是因为甲基在晶态和液态都可自由旋转,导致甲基对化合物熔点贡献值比较小,(Brown, R. J. C.; Brown, R. F. C. *J. Chem. Educ.*, 2000, 6, 724)但并不是甲基的数量越多熔点越低,这还与甲基的位置有关。通过比较 a、b、c 和 d 这四种含能化合物的熔点和晶体结构可知(见图 1),在化合物 a N(1) 上引入甲基变为化合物 b 后,熔点约降低了一半,观察它们的晶体结构可知,与 a 相比,b 分子间没有强 N(7)—H(7)⋯N(2) 氢键,这是因为甲基取代了 N(1) 上的 H(1) 后,受到甲基电子云变化的影响,分子间氢键变弱而后消失,分子间作用力变弱,导致化合物 b 的熔点低于 a。而在 d 中,虽然在 C(1) 上引入了甲基,但是它的熔点要比同样含有甲基的化合物 c 高一些。由图 1 中 d 的晶体结构可以看到,d 分子间仍然形成分子间氢键,并没有受到 C(1) 上甲基的影响,所以它的熔点要高于 c。故连接在 N(1) 上的甲基会破坏分子间强 N—H⋯N 氢键是其能够降低熔点的主要原因,这一规律同样适用于咪唑、三唑、四唑等唑类化合物。

与单吡唑类含能化合物相似,甲基同样是降低联吡唑类含能化合物熔点的优势基团,1-位甲基尤甚。就基团对炸药密度的贡献而言,分子中引入甲基密度会下降,相应的爆轰性能会受到影响,

所以在进行联吡唑类低熔点含能化合物的分子设计时,需要尽可能少的引入甲基,最好是选用通过 C—N 或者 N—N 键相连的吡唑环作为基本的设计骨架,因为这类化合物分子中虽然只有一个或者没有甲基,但是 1-位 N 原子上的 H 原子已被全部取代,减少了甲基的引入,避免了分子间强氢键的形成。如图 2 中所示的化合物,可以通过在 1-位 N 原子上连接甲基来达到降低熔点的效果,这是新型低熔点含能化合物分子设计的思路之一。

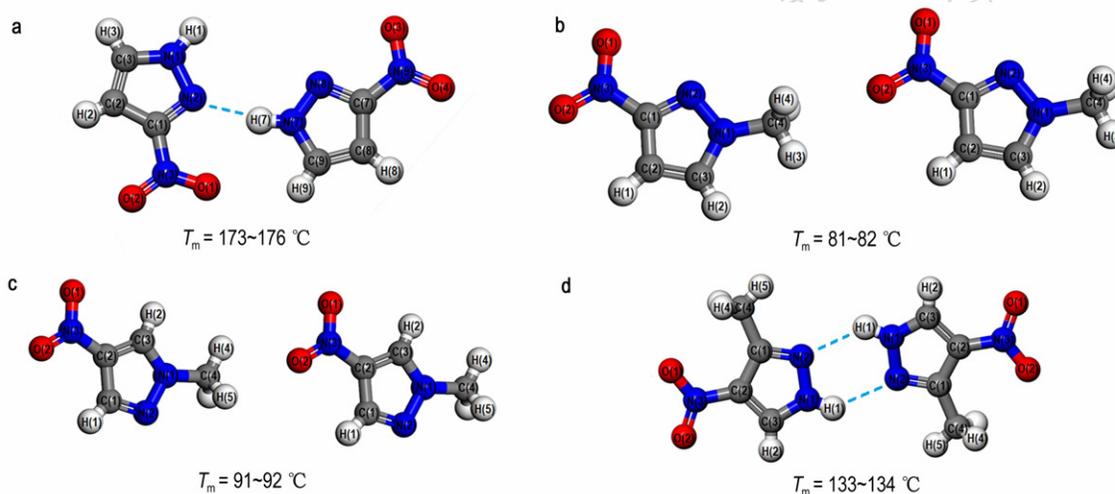


图 1 a、b、c 和 d 化合物的晶体结构和熔点 (T_m 为化合物熔点, 浅蓝色虚线为氢键)

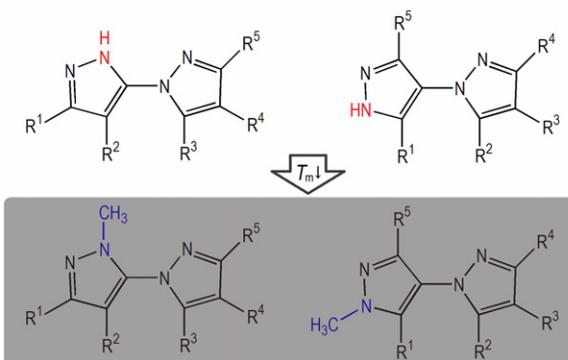


图 2 联吡唑类低熔点含能化合物分子设计实例 (T_m 为化合物熔点, R 为取代基)

3. 取代基电子效应对唑类含能化合物熔点的影响

取代基对化合物的影响主要体现在取代基会使母体结构的电子分布发生变化,能够降低共轭体系上 π 电子云密度的硝基和能增高 π 电子云密度的氨基常被引入到唑类含能化合物的分子当中,用以提高含能化合物的爆轰性能和稳定性,它们对吡唑类含能化合物熔点的影响列于表 1。比较表 1 中的吡唑类化合物(结构式见图 3)熔点可知,1-位硝基也可以降低熔点,但是它和 N(1) 存在电子争夺,使得 N—NO₂ 容易断裂,化合物变得不稳定。对于分子内含有硝基的化合物来说,可以引入氨基,一方面平衡共轭体系的电子云分布,使得分子变得紧凑,提高化合物的熔点和耐热性,另一方面二者可形成氢键,氨基通过与硝基氢键的作用对化合物的分子堆积方式产生影响,它能协助具有大 π 键的分子在其晶体中形成 π -堆积层状结构,如形成分子内氢键可使其特征密度增大,

形成分子间氢键则会缩短分子间距使得分子堆积系数升高。与甲基类似, 连接在 1-位氨基会破坏杂环之间的分子间氢键, 使分子间作用力减弱, 宏观表现为化合物熔点降低。另外, 由于氨基是较强的给电子基团, 氨基会与原有的取代基相互作用, 使得整个分子的平面性发生变化, 导致取代基的共轭作用和分子的偶极距发生变化, 使得分子间作用力受到影响。

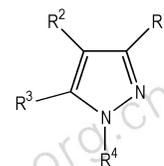


图 3 吡唑结构式

表 1 硝基、氨基等取代基对吡唑类含能化合物熔点的影响

substituting group				melting point/°C
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	
NO ₂	H	H	H	174-175
H	NO ₂	H	H	163-164
H	H	H	NO ₂	91-93
NO ₂	H	H	NO ₂	68
NO ₂	H	NO ₂	H	170-171
NO ₂	NO ₂	H	H	85
NO ₂	NO ₂	NO ₂	H	185-187.8
H	NO ₂	H	NH ₂	100-101
NO ₂	H	H	NH ₂	132
NO ₂	NH ₂	NO ₂	H	171-173
NO ₂	NO ₂	NH ₂	H	197-199
NO ₂	NO ₂	H	NH ₂	58
NO ₂	H	NO ₂	NH ₂	113
NO ₂	NH ₂	NO ₂	NH ₂	195
NO ₂	NO ₂	NH ₂	NH ₂	133
NO ₂	NH ₂	NO ₂	CH ₃	159
NO ₂	H	CH ₃	NH ₂	125
CH ₃	NO ₂	H	NH ₂	149
CH ₃	NH ₂	CH ₃	H	204-205
NO ₂	NNO ₂ CH ₃	NO ₂	NH ₂	86
NO ₂	N ₃	NO ₂	CH ₃	98
NO ₂	NO ₂	CN	NH ₂	104
NO ₂	NO ₂	N ₃	NH ₂	120
NO ₂	CN	N ₃	CH ₃	131-133
NO ₂	CN	NH ₂	CH ₃	218-220
H	CN	NH ₂	NH ₂	256
NO ₂	CN	H	NH ₂	135

4. 分子对称性对唑类含能化合物熔点的影响

将取代基引入到分子中, 不仅会对分子间作用力等产生影响, 还会改变分子的对称性。根据 Carnelley 的对称性规则, 对于互为同分异构的化合物, 分子的对称性越好, 分子的熔点越高。(Carnelley, *T. Philos. Mag. Series 5, 1882, 79, 112*) 分子对称性对联吡唑类含能化合物的熔点有一定影响: 含有相同数量和位置甲基的联吡唑类含能化合物, 分子对称性越好, 化合物的熔点越高, 而分子对称性对单唑环类化合物熔点的影响并不显著。联三唑类含能化合物的熔点规律与联吡唑相似, 1-位 N 原子上 H 原子未被取代的化合物和分子具有对称性的化合物熔点通常较高。

取代基对联咪唑类含能化合物熔点的影响列于表 2, 比较表 2 中联咪唑类含能化合物(结构式

见图 4) 的熔点,发现随着 1-位甲基数量的增多,熔点越来越低,尤其是引入第一个甲基熔点下降的幅度要比第二个大得多,而且分子对称性越好熔点越高。虽然甲基等取代基的引入能够有效地降低联咪唑类含能化合物的熔点,但是从熔铸炸药载体的要求来看,联咪唑类含能化合物的熔点整体偏高。

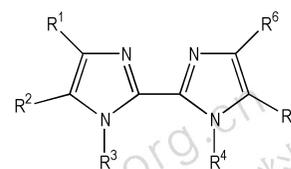


图 4 联咪唑结构式

表 2 联咪唑类含能化合物

substituting group						melting point/°C
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
H	H	H	H	H	H	>300
H	H	CH ₃	H	H	H	146-147
H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	113-114
NO ₂	H	H	H	H	H	>320
NO ₂	H	H	H	H	NO ₂	>360
H	H	CH ₃	H	H	NO ₂	294-295
H	NO ₂	CH ₃	H	H	NO ₂	206-208
H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	179-180
H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H	NO ₂	173-174
H	NO ₂	CH ₃	CH ₃	NO ₂	H	174-175
NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	176-178
NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	NO ₂	292-296
H	NO ₂	CH ₃	H	H	H	252-254
NO ₂	H	CH ₃	H	H	H	251-253
NO ₂	H	CH ₃	H	H	NO ₂	283-293
NO ₂	NO ₂	H	H	NO ₂	NO ₂	182-186
NO ₂	NO ₂	CH ₃	CH ₃	NO ₂	NO ₂	236

总之,取代基对唑类含能化合物熔点的影响主要体现在取代基种类和位置上,尤其是 1-位取代基。考虑到取代基极性对分子电子云排布的影响以及化合物合成工艺的局限,在设计低熔点唑类含能化合物时,1-位取代基的选取尤为重要,一般来说优先选取极性较小而且不易形成强氢键的取代基,一些极性大的基团例如硝基不主张直接连在 1-位 N 原子上。此外,将氰基、叠氮基等取代基引入唑环中也可以较大幅度的降低熔点(见表 1),一般它们对熔点的贡献大小顺序为: NH₂>NO₂>CN ~ N₃>CH₃,这些规律适用于大多数唑类含能化合物。

闫涛^{1,2}, 刘玉存¹

1. 中北大学化工与环境学院,山西太原 030051

2. 北京理工大学机电学院,北京 100081

e-mail: godlovedarcy@163.com

国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(U1330135)