

南京理工大学制备出世界上首个五唑阴离子化合物

五唑 (HN_5) 被认为是一种能量很高的高能密度材料,至今也没合成报道,只见芳基取代五唑有机化合物的合成报道,但它们的分解温度都很低,最高的对二甲氨基苯基五唑也只有 50°C 。近来,南京理工大学从间/对位含供电基的芳基五唑出发,采用甘氨酸亚铁 $[\text{Fe}(\text{Gly})_2]$ 作稳定剂,创造性采用间氯过氧苯甲酸 ($m\text{-CPBA}$) 氧化劈断 C—N 键,首次制备出了五唑阴离子化合物 $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$,并通过单晶 X-射线衍射分析肯定其结构,热重分析显示其分解温度高达 117°C 。

源自: Chong Zhang, Chengguo Sun, Bingcheng Hu, et al. Synthesis and characterization of the pentazole anion cyclo- N_5^- in $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ [J]. Science, 2017, 355: 374–376.

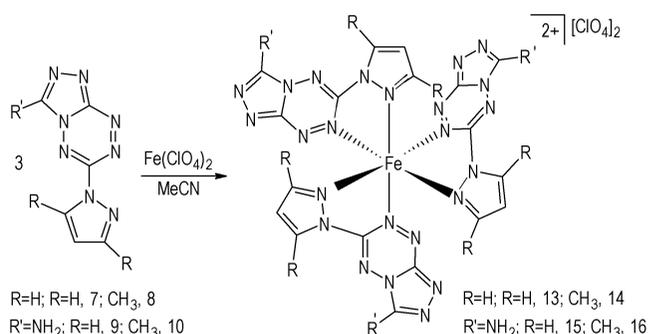
哈佛大学制备出金属氢吗?

预计金属氢在升华中可以达 TNT 的爆炸能量的 35 倍,远远大于任何化学能源的能量密度,仅次于核反应,爆速超过 15000 m/s ,比冲可能超过 1700 s ,自从理学家希拉德·贝尔·亨廷顿和尤金·威格纳 1935 年提出气体氢在极大压力下可能变成金属形态即金属氢的概念以后,金属氢就成为了含能材料界广为关注的物质。2017 年 1 月 26 日,哈佛大学一研究团队在《科学》杂志上撰文称,他们将氢气样本冷却到了略高于绝对零度的温度,在比地球中心还高的极高压 (495 万个大气压) 下,用金刚石对氢气进行压缩,成功获得了一小块金属氢,这块金属氢样本被保存在两块微小的金刚石之间。该研究报告作者之一、哈佛大学物理学家艾萨克·席维拉在一份声明中说:“这是高压物理学领域的圣杯”。该研究引发了广泛关注,同时也引起了一些争议,但是不到一个月,英国《独立报》2 月 22 日就报道由于哈佛大学研究人员操作失误,该世上唯一的一块金属氢样本消失了。但也有科学家称,金属氢可能根本就没有研制出来。

源自: Robert F. Service. Metallic hydrogen created in diamond vise [J]. Science, 2017, 355: 332–333.

劳斯阿拉莫斯国家实验室研发出四嗪为配体的、近红外激光低能起爆的配合物

近红外半导体激光器价格便宜,易用性强,是激光点火/起爆技术常采用的激光器,但是由于缺乏既安全、激光起爆阈值又低的适宜材料而受到限制。近来,劳斯阿拉莫斯国家实验室合成出在可见光范围内金属到配体电荷转移 (MLCT) 敏感的四嗪衍生物为配体的 $[(\text{NH}_2\text{TzDMP})_3\text{Fe}][\text{ClO}_4]_2$ (**11**) 和 $[(\text{NH}_2\text{TzPyr})_3\text{Fe}][\text{ClO}_4]_2$ (**12**) 配合物 (NH_2TzDMP 为氨基四嗪联二甲基吡唑, NH_2TzPyr 为氨基四嗪联吡唑) 的基础上,利用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 模拟这些配合物的结构、电化学和光学性能,设计并合成出了四嗪并三嗪为配体的 $[(\text{TriTzDMP})_3\text{Fe}][\text{ClO}_4]_2$ (**13**)、 $[(\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}][\text{ClO}_4]_2$ (**14**)、 $[(\text{NH}_2\text{TriTzDMP})_3\text{Fe}][\text{ClO}_4]_2$ (**15**)、 $[(\text{NH}_2\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}][\text{ClO}_4]_2$ (**16**) 四种配合物。配合物 **13**~**16** 在近红外光范围内金属到配体电荷



转移 (MLCT) 敏感,可用作近红外激光的起爆物,尤其是化合物 **14** 和 **16**,不仅近红外激光起爆阈值比 PETN 低了近 2 J/cm^2 ,机械感度也明显低于 PETN。同时该研究也为今后激光起爆物的设计开发奠定了基础。

源自: Thomas W. Myers, Josiah A. Bjorgaard, Kathryn E. Brown, et al. Energetic Chromophores: Low-Energy Laser Initiation in Explosive Fe(II) Tetrazine Complexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 4685–4692.

捷克巴尔杜比采大学利用光纤无源系统测试爆轰波阵面曲率

有多种技术可测试爆轰波阵面曲率,近来捷克巴尔杜比采大学利用多光纤探针研发的新设备(他们称之为 OPTIMEX,是一种光纤无源系统)来测试爆轰波阵面曲率。该测试无需条纹相机和示波器等数据采集单元,通过对一至四倍长径比的不同压制药柱的测试,利用 8 个多光纤探针得到的爆轰波阵面曲率与超高速分幅相机 UHSi 12/24 得到的照片进行了对比,发现 8 个光纤得到的结果与超高速图像得到的结果几乎相同,在爆轰波爆发点上的信号呈现逐步增强态势,并未出现明显的阈值区分信号,装药直径对信号的影响较小,正如预期的一样,对爆轰波阵面曲率却有重要的影响,利用该测试方法可以对这种影响进行研究。另外,利用更多的测试通道数可以对爆轰波阵面曲率和爆速同时测试。

源自: Jiri PACHMAN, Martin KÜNZEL, Karel KUBÁT, et al. OPTIMEX: Measurement of Detonation Front Curvature with a Passive Fiber Optical System [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2016, 13(4): 807–820.

伊朗为 *n*-BuNENA 增塑剂的合成找到了一种高效的硝化试剂

N-丁基硝氧乙基磺胺 (*n*-BuNENA) 增塑剂结合端羟基聚酯粘剂配制的推进剂或发射药可以满足钝感弹药的要求,而 *n*-BuNENA 的合成中用到的硝酸/乙酸酐硝化试剂面临爆炸、复杂的废酸处理、副产物多、反应条件苛刻等问题,同时乙酸酐还是一种刺激物、可燃性液体、蒸汽压有害的物质。*N*-硝基吡啶硝酸盐在文献上已有多种硝化反应报道,为此,伊朗德黑兰马里克阿什塔大学拟用 *N*-硝基吡啶硝酸盐来作 *n*-BuNENA 合成的硝化试剂。实验研究发现 *N*-硝基吡啶硝酸盐是 *n*-BuNENA 合成的高效的、只需一步硝化的硝化试剂,具有反应条件易于实现 (0°C)、反应时间短 (1 h)、产物处理方便、得率高 (75%) 等优点。

源自: Yadollah Bayat, Fatemeh Esmailmarandi. *N*-Nitropyridinium Nitrate: An Efficient Nitrating Agent for the Synthesis of 2-[Butyl(nitro)amino]ethyl Nitrate (*n*-BuNENA) [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2016, 13(4): 838–844.

(张光全 编译)