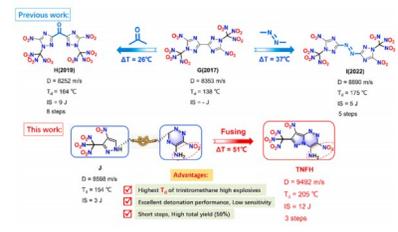


## 南京理工大学报道了一种兼顾优异爆轰性能与良好热稳定性的三硝基甲基含能化合物

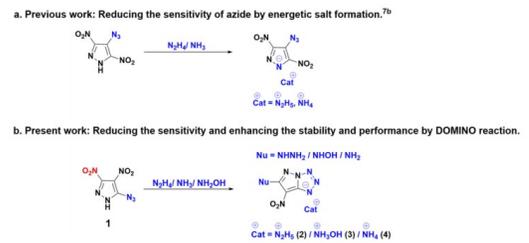
三硝基甲基含能基团由于其超高的氮氧含量而倍受到关注,然而由于其键解离能较低导致大部分高能三硝基甲基衍生物的热分解温度较低。南京理工大学程广斌科研团队报道了一种新型的三硝基甲基含能化合物 3,8-二硝基-7-(三硝基甲基)吡唑[5,1-c][1,2,4]三嗪-4-胺(TNFH),其具有在三硝基甲基含能衍生物中最高热分解温度与优异的爆轰性能( $T_d=205\text{ }^\circ\text{C}$ , $\rho=1.947\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $IS=12\text{ J}$ , $FS=192\text{ N}$ , $v_d=9492\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )。化学屏蔽表面(ICSS)、定域化轨道定位函数- $\pi$ (LOL- $\pi$ )和键解离能(BDE)等理论计算表明,TNFH良好的热稳定性与骨架良好的芳香性和C-NO<sub>2</sub>基团中较强的C-N键密切相关。



源自: Chengchuan Li, Teng Zhu, Jie Tang, Guoyang Yu, Yanqiang Yang, Hongwei Yang, Chuan Xiao, Guangbin Cheng. Trinitromethyl groups-driven fused high energy compound featuring superior comprehensive performances. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479, 147355. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147355>

## 美国爱达荷大学基于多米诺反应设计研究了位置异构对邻叠氮/硝基取代衍生物化学反应的影响

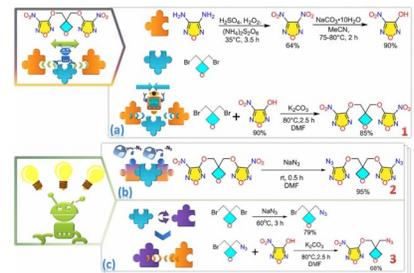
多米诺反应(又称为串联反应),即像多米诺骨牌一样,无需分离中间产物、直接进行一锅法合成,具有较高立体选择性,能够构建复杂的分子骨架。基于多米诺反应策略,美国爱达荷大学 Shreeve 课题组开展了位置异构对邻叠氮/硝基取代衍生物化学反应的影响研究。结果表明,在邻叠氮/硝基取代吡唑衍生物的结构中,不同于4-叠氮取代衍生物的化学反应性,由于异构体5-叠氮取代衍生物的氮杂原子 $\alpha$ 位置存在叠氮基,其反应经历了盐生成、环化和亲核取代的多米诺反应。基于该多米诺反应,他们成功在敏感叠氮化物的基础上开发了一系列基于新型吡唑并四唑骨架的含能分子。



源自: Vikranth Thaltiri, Jatinder Singh, Richard J. Staples and Jean'ne M. Shreeve. A domino reaction from a sensitive azide: the impact of positional isomerism on chemical reactivity featuring ortho azido/nitro substituted derivatives. *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12, 9546 <https://doi.org/10.1039/d4ta00633j>

## 西安近代化学研究所仿生学启发下开展含能材料的多功能模块化合成

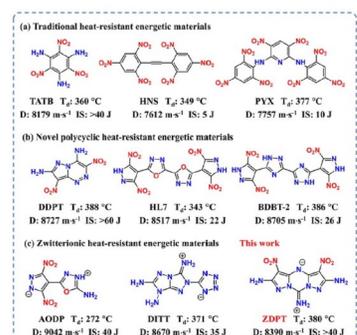
如何实现含能材料的定向高效设计与合成是新型含能材料研发的难点之一。在干细胞高效工作机制的启发下,西安近代化学研究所刘宁等研究人员开发了一种机器学习辅助的高通量筛选系统,并用其设计多功能模块含能材料,实现了高能化合物的快速靶向设计与合成。首先,他们采用逆合成分析法筛选并制备出氧杂环丁烷基含能模块,并根据实际需求通过不同的加工形式/不同的配方进行“分化”(如用于制备晶体炸药、铸造炸药载体、能量粘合剂和增塑剂等),通过结构组装获得了不同性质的含能单体,并对其晶体结构、热稳定性、爆轰性能进行了系统研究,最后验证了其聚合性能。本研究结果将有助于开启应用导向型含能材料的创新。



源自: Yujia Wen, Linyuan Wen, Bojun Tan, Jinkang Dou, Minghui Xu, Yingzhe Liu, Bozhou Wang, Ning Liu. Bionic inspired multifunctional modular energetic materials: an exploration of new generation of application-oriented energetic materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12, 9427. <https://doi.org/10.1039/d3ta06702e>

## 中物院化材所报道了两性离子稠环骨架作为耐热含能材料新框架的创新研究

两性离子材料因其独特的带电结构通常使化合物具有高热稳定性和高密度等优点。但在含能材料领域,特别是耐热含能材料领域,对于两性离子材料的研究鲜有报道。中物院化材所王康才等开发了基于两性离子策略构建耐热含能材料的新方法。根据该策略,他们成功制备了热稳定性极高的两性离子含能材料 2,6-二氨基-9-亚氨基-3,5-二硝基-9H-二吡唑并[1,5-a:5',1'-d][1,3,5]三嗪-4-酰亚胺(ZDPT),其起始分解温度为 347  $^\circ\text{C}$ ,峰值温度为 380  $^\circ\text{C}$ ,高于大多数传统耐热含能材料。此外,ZDPT 表现出良好的能量性能和低机械感度( $8390\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , $IS > 40\text{ J}$ , $FS > 360\text{ N}$ )。计算分析表明这些性能特点与 ZDPT 的两性离子结构和大 $\pi$ 电子共轭体系存在密切相关。

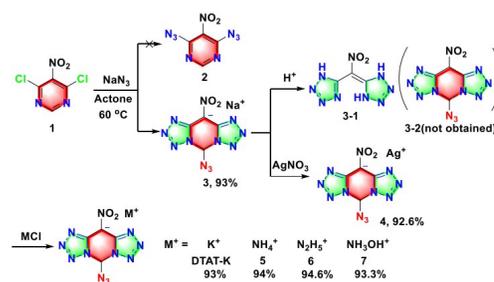


源自: Ruibing Lv, Lan Jiang, Jinxin Wang, Shiliang Huang, Siwei Song, Liyuan Wei, Qinghua Zhang, Kangcai Wang. A zwitterionic fused-ring framework as a new platform for heat-resistant energetic materials, *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12, 10050–10058. <https://doi.org/10.1039/D4TA00184B>

## 南京理工大学通过一步反应实现了高性能稠合三环起爆药的构筑

如何通过简单的路线制备性能优异的含能分子,一直是新型含能材料研发所面临的巨大挑战和瓶颈问题。南京理工大学程广斌科研团队报道了一种含双四唑的[5,6,5]稠合三环非重金属起爆药,他们以廉价的4,6-二氯-5-硝基嘧啶为原料,将“亲核取代-亲核加成-环化-电子转移”四个反应精准有序地控制在一步反应中,合成了首例双四唑稠合三环含能分子,获得了兼具“高能量、高安全、高环保”的新型起爆药DTAT-K。对DTAT-K进行起爆能力测试发现,500 mg RDX的最小起爆药量仅为10 mg,是目前已报道钾基起爆药中最小的起爆装药量。DTAT-K具有起爆性能优异、感度低、无重金属以及产率高等优势,是一种有望替代叠氮化铅的绿色起爆药。

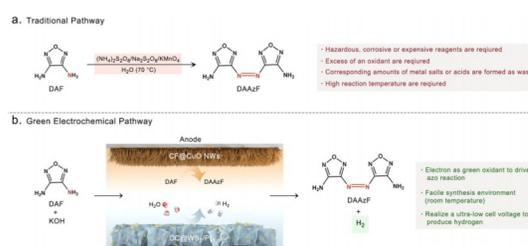
源自:Wei Hu, Jie Tang, Xuehai Ju, Zhenxin Yi, Hongwei Yang, Chuan Xiao, Guangbin Cheng. An Efficient One-Step Reaction for the Preparation of Advanced Fused Bistetrazole-Based Primary Explosives. ACS Central Science, 2023, 9, 742–747. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.3c00219>



## 西北大学在电解水制氢耦合绿色电合成含能材料方面取得新进展

针对传统偶氮类有机含能材料合成过程安全性差、涉及有毒试剂、不绿色环保等问题,西北大学马海霞科研团队通过绿色温和的电化学法实现了偶氮类含能材料的合成。他们将具有较低氧化电位的3,4-二氨基咪唑(DAF)偶氮化反应替代氧气析出反应(OER)并与氢气制备反应(HER)耦合,采用Pt单原子/团簇修饰的硫化钨纳米片复合催化剂和CuO纳米线催化剂分别作为阴阳极,实现了低槽电压、低能耗产氢和偶氮化反应,合成了耐热含能材料二氨基偶氮咪唑(DAAzF)。该反应在室温下水溶液中即可进行,避免了高温合成环境、使用化学氧化试剂、有机试剂以及繁琐的副产物分离步骤,实现了含能材料的绿色电合成,为新型低能耗电解水产氢耦合体系的设计提供了一个新方向。

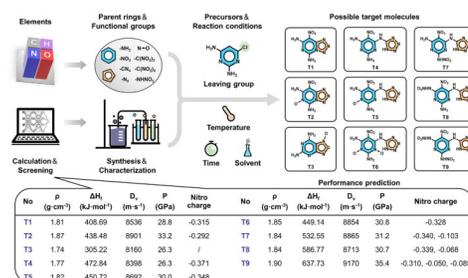
源自:Jiachen Li, Yuqiang Ma, Cong Zhang, Chi Zhang, Huijun Ma, Zhaoqi Guo, Ning Liu, Ming Xu, Haixia Ma, Jieshan Qiu. Green electro-synthesis of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan energetic materials coupled with energy-efficient hydrogen production over Pt-based catalysts. Nature Communications, 2023, 14, 8146. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43698-x>



## 中物院化材所基于机器学习辅助技术实现了咪唑基含能分子最优衍生途径的选择和验证

近几年来,数据驱动的化合物性能预测技术开始兴起并蓬勃发展,而对含能材料的参数预测模型也在不断被优化,以协助新型含能分子的开发。中物院化材所含能分子创制团队通过机器学习辅助的性能预测技术预判了咪唑桥联四唑可能产物的物化参数(密度、生成焓和硝基电荷)和能量水平(爆速和爆压),并通过实验进行验证。结果表明客体氧化组分、硝胺基和氮氧键的引入都能够增强分子的能量水平,但客体氧化组分和硝胺基对分子稳定性的破坏更显著,理论预测与实验测试结果基本相符,为新型含能材料的高效设计合成提供了可行方法。

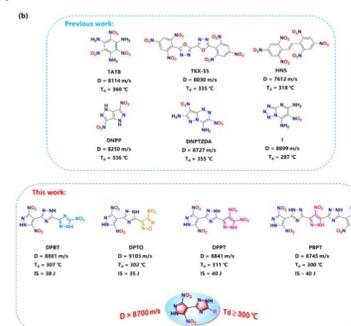
源自:Yuteng Cao, Siwei Song, Junhao Shi, Ziwu Cai, Wen Qian, Tianlin Liu, Qinghua Zhang, Yu Liu, Wenquan Zhang. Synthesis and characterization of energetic molecules based on pyrimidine rings: Selection and verification of computational-assisted synthesis pathways. Chemical Engineering Science, 2023, 282, 119281. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119281>



## 南京理工大学基于硝基吡唑-1,3,4-三唑骨架构建了一系列高性能耐热含能化合物

南京理工大学杨红伟等研究人员基于富氮杂环和稳定的硝基基团,设计并合成了一系列基于对硝基吡唑-1,3,4-三唑骨架的耐热含能材料。其中,DPTO、DPPT、DPBT和PBPT表现出优异的热稳定性,分解温度超过300 °C,同时它们具有接近RDX的爆速以及较低的机械感度(8700 m·s<sup>-1</sup>, IS $\geq$ 35 J, FS $\geq$ 288 N)。其中,DPTO ( $T_d$ : 302 °C,  $D_d$ : 9103 m·s<sup>-1</sup>, IS: 35 J)表现出与HNS炸药 ( $T_d$ : 318 °C)相当的热分解温度,和接近传统高能化合物HMX的高爆速,以及较低的机械感度 ( $D_d$ : 9144 m·s<sup>-1</sup>, IS=35 J, FS=288 N),是一种性能优越的高能耐热炸药。

源自:Chengchuang Li, Teng Zhu, Caijin Lei, Guangbin Cheng, Chuan Xiao, Hongwei Yang. Construction of p-nitropyrazole-1,3,4-triazole framework energetic compounds: towards a series of high-performance heat-resistant explosives. J. Mater. Chem. A, 2023, 11, 12043–12051. <https://doi.org/10.1039/D3TA01811C>



(中国工程物理研究院化工材料研究所 张文全 刘宁 编译)