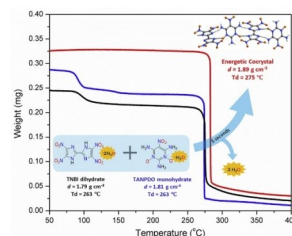


含能快递

美国爱达荷大学报道了一种新型共晶含能材料

美国爱达荷大学以4,4',5,5'-四硝基-2,2'-双-1*H*-咪唑二水合物(TNBI·2H₂O)和2,4,6-三氨基-5-硝基嘧啶-1,3-二氧水合物(TANPDO·H₂O)为原料,通过在水溶液中进行自组装,成功制备出不含结晶水的TNBI-TANPDO共晶化合物。X射线单晶测试证实酸性的TNBI与弱碱性的TANPDO形成了较强的氢键(N—H···O—N)且共晶产物密度($\rho=1.89\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)高于TNBI·2H₂O($\rho=1.79\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和TANPDO·H₂O($\rho=1.81\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。DSC和机械感度测试结果也表明强氢键作用提高了TNBI-TANPDO的稳定性($T_{\text{dec}}=275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $IS>40\text{ J}$, $FS>360\text{ N}$)。此外,低溶解度(21 mg in 100 mL H₂O)、低腐蚀性($\text{p}K_{\text{a}}=5.28$)和低吸湿性均表明,TNBI-TANPDO具有应用为新型含能材料的潜力。该研究成功制备TNBI与TANPDO的共晶产物,引入强氢键的同时去除了结晶水,使得产物具有比原料更高的能量密度和更低的感度,为新型高能钝感含能材料的制备和结晶水问题的解决提供了参考。

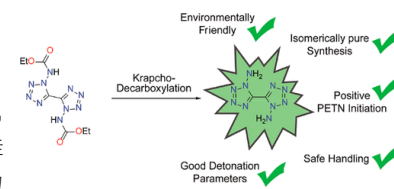
源自: Zhang J, Feng Y, Bo Y, et al. Synthesis of a high-energy-density material through rapid replacement of crystal water of hydrates[J]. Chem, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.06.007>.



德国慕尼黑大学报道了一种合成1,1'-二胺-5,5'-双四唑的新方法

德国慕尼黑大学以二乙氧基-1,1'-二氨基-5,5'-双四唑(1)为原料,经Krapcho脱羧基反应,成功制备出1,1'-二胺-5,5'-双四唑(1,1'-DABT, 2)。通过对反应条件进行优化,确定最佳反应条件:LiCl(7 equiv)为催化剂,DMF为溶剂,反应时间24 h,温度130 °C,最终产率为31%。对化合物2进行测试和计算,结果表明化合物2的感度和爆速($IS<1\text{ J}$, $FS=3\text{ N}$, $ESD=20\text{ mJ}$, $D=9360\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)优于1,1'-二硝基氨基-5,5'-双四唑二钾盐(K_2DNABT , $IS<1\text{ J}$, $FS<0.1\text{ N}$, $ESD=3\text{ mJ}$, $D=8459\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和叠氮化铅(LA, $IS=2.5\text{--}4\text{ J}$, $FS=0.1\text{--}1.0\text{ N}$, $ESD=7\text{ mJ}$, $D=6187\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)。引爆能力测试结果表明50 mg的2可成功引爆200 mg的季戊四醇四硝酸酯。该研究提供了一种制备1,1'-DABT更简便高效的方法,测试结果表明1,1'-DABT有望替代叠氮化铅作为一种新型绿色起爆药。

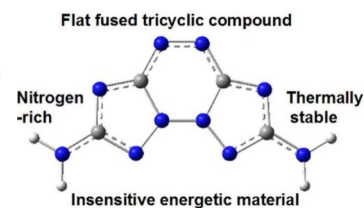
源自: Benz M, Klapötke T M, Stierstorfer J. Krapcho decarboxylation of ethyl-carbazate: synthetic approach toward 1,1'-diamino-5,5'-bistetrazole and its utilization as a high-performing metal-free initiator[J]. Organic Letters, 2022, 24(8): 1747–1751. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c00430>.



俄罗斯门捷列夫化学技术大学研究了一种新型含能骨架

俄罗斯门捷列夫化学技术大学以氨基四唑取代的1,2,4,5-四嗪类化合物为原料,在五氧化二磷的作用下经热环化反应,成功制备出三元稠环骨架。对产物双([1,2,4]三唑)[1,5-b:5',1'-f][1,2,4,5]四嗪-2,7-二胺(DATC),并通过硝化等反应制备出一系列含能衍生物。使用DLPNO-CCSD(T1)方法计算产物的气相生成焓,结果表明DATC的气相生成焓($3505\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于传统的二氨基四嗪($2652\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)和5-氨基四唑($2442\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)。热稳定性、机械感度测试和爆轰性能计算表明,氧化产物7-硝基双([1,2,4]三唑)[1,5-b:5',1'-f][1,2,4,5]四嗪-2-胺的相关性能($T_{\text{dec}}=357\text{ }^{\circ}\text{C}$, $IS>45\text{ J}$, $FS>600\text{ P}_0\text{ MPa}$, $D=8930\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=38.1\text{ MPa}$)优于RDX($T_{\text{dec}}=205\text{ }^{\circ}\text{C}$, $IS=6.9\text{ J}$, $FS=200\text{ P}_0\text{ MPa}$, $D=8660\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=33.9\text{ MPa}$)。最后,对硝化产物双硝铵基([1,2,4]三唑)[1,5-b:5',1'-f][1,2,4,5]四嗪的含能盐进行性能评估,其羟胺盐具有优异的爆速($D=9020\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和燃烧速率($54\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ at 10 MPa)。该研究提供了一种通过热环化构筑高能稠环骨架的方法,其相关产物及含能盐有望得到进一步应用。

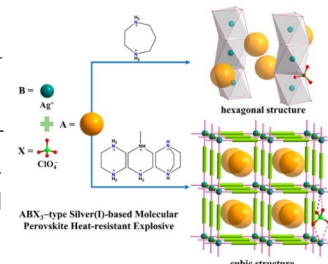
源自: Rudakov G F, Sinditskii V P, Andreeva I A, et al. Energetic compounds based on a new fused bis[1,2,4]triazolo[1,5-b:5',1'-f]-1,2,4,5-tetrazine[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138073. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138073>.



中山大学报道了四种新型钙钛矿起爆药

中山大学以高氯酸银和哌嗪类化合物为原料,经分子自组装成功制备出四种钙钛矿含能材料(H_2A)[Ag(ClO₄)₃]($\text{H}_2\text{A}=\text{哌嗪-1,4-二鎓}(\text{H}_2\text{pz}^{2+})$, PAP-5; 1-甲基哌嗪-1,4-二鎓($\text{H}_2\text{mpz}^{2+}$), PAP-M5; 高哌嗪-1,4-二鎓($\text{H}_2\text{hpz}^{2+}$), PAP-H5; 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-1,4-二鎓($\text{H}_2\text{dab-co}^{2+}$), DAP-5)。X射线单晶结果表明,A位的有机阳离子对晶体结构有较大的影响,表现为PAP-5、PAP-M5和DAP-5具有立方形钙钛矿结构,而PAP-H5具有六角形钙钛矿结构。DSC测试结果表明四种化合物($T_{\text{dec}}=308.3\text{--}341.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)均具有和叠氮化铅($T_{\text{dec}}=315.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)相当的热稳定性。其中,PAP-5($IS<10\text{ J}$, $FS<5\text{ N}$, $D=8961\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=42.4\text{ GPa}$)和DAP-5($IS=3\text{ J}$, $FS<5\text{ N}$, $D=8534\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=37.9\text{ GPa}$)具备良好的机械感度和爆轰性能。该工作为钙钛矿分子在含能材料领域的应用和新型起爆药的研发提供了参考。

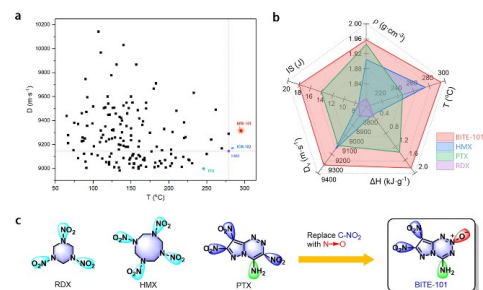
源自: Shang Y, Chen S, Yu Z, et al. Silver(I)-based molecular perovskite energetic compounds with exceptional thermal stability and energetic performance[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61: 4143–4149. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03958>.



北京理工大学报道了一种新型高能钝感含能材料

北京理工大学以3,5-二氨基-4-硝基吡唑(DANP)和1-甲基-2-硝基-1-亚硝基胍(MNNG)为原料经取代、氧化、硝化和成环反应,成功制备出4-氨基-7,8-二硝基吡咯并[5,1-d][1,2,3,5]-四嗪-2-氧化物(BITE-101)。BITE-101分子结构中包含的C—NO₂,C—NH₂和N—O有利于氢键和 π - π 作用的形成。测试和计算表明,BITE-101($\rho=1.957\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T_{\text{dec}}=295\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=9317\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=39.3\text{ GPa}$, $IS=18\text{ J}$, $FS=128\text{ N}$)表现出比HMX($\rho=1.905\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T_{\text{dec}}=279\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D=9144\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=39.2\text{ GPa}$, $IS=7.4\text{ J}$, $FS=120\text{ N}$)更优异的性能。该研究制备了的BITE-101具有卓越的性能,具有应用为新一代高能量密度材料的潜力。

源自:Li J., Liu Y., Ma W. et al. Tri-explosophoric groups driven fused energetic heterocycles featuring superior energetic and safety performances outperforms HMX. *Nature Communication*, 2022, 13: 5697. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33413-7>.



北京理工大学报道了新型含碘灭菌含能材料

北京理工大学以2,4,5-三碘咪唑和3,5-二氨基-1H-1,2,4-三唑为底物成功制备出2,5-二碘-4-硝基咪唑(DI-4NO₂-MZ)和3-碘-5-硝基-1H-1,2,4-三唑(ANTI)。将上述前体分别与二碘甲烷发生亲核取代反应,制备出双(2,5-二碘-4-硝基-1H-咪唑-1-基)甲烷(DDI)和双(3-碘-5-硝基-4H-1,2,4-三唑-4-基)甲烷(DANTAI),并对ANTI和DANTAI进行了一系列的表征和测试。由于碘元素的存在,ANTI和DANTAI均具有较高的密度($\rho=2.50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and $2.35\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。DSC测试表明,亚甲基赋予DANTAI较高的热分解温度($T_{\text{dec}}=347\text{ }^{\circ}\text{C}$)。爆轰性能计算表明,ANTI的爆轰性能($D=6387\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=26.33\text{ GPa}$)接近TNT($D=6881\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=19.5\text{ GPa}$)。该研究制备出四种新型灭菌含能材料,并为灭菌武器的合成提供了参考。

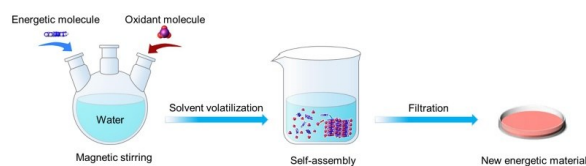
源自:Chang J, He C, Pang S, et al. N, N'-methylene-bridged nitroiodoazoles: biocidal compounds with enhanced thermal stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137841. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137841>.



中物院化工材料研究所通过分子自组制备了四种新型富碘含能材料

中物院化工材料研究所通过水溶液中分子自组装,将含碘氧化剂(HIO₃和H₅IO₆)成功引入富氮杂环的分子间隙中,制备出4种新型含能灭菌材料(2,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[1,5-a][1,3,5]三嗪-3-碘酸盐,1;2,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[1,5-a][1,3,5]三嗪-3-高碘酸盐,2;((1,2,4,5-四嗪-3,6-二基)双(氮杂二基)双(氨基甲烷亚胺鎓)碘酸盐,3;4,6-二氨基-1,3-二羟基-2-氧代-2,3-二氢-1,3,5-三嗪-1-碘酸盐,4)。X射线单晶结果表明四种化合物分子结构中存在大量的氢键。Hirshfeld表面分析和2D指纹图谱表明四种化合物晶体中H...O和O...H均占最大比例(25.8%~46.7%),说明强氢键是分子自组装的主要驱动力。DSC和机械感度测试结果表明四种化合物具有相对较好的稳定性($T_{\text{dec}}=159\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $IS=2\sim 8\text{ J}$, $FS=20\sim 360\text{ N}$)。其中,化合物3具有最高的碘含量(46.32%),爆轰性能($D=7445\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=41.2\text{ kPa}$)优于TNT($D=6881\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=19.5\text{ kPa}$)。该研究为制备新型富碘含能材料和分子自组装在含能材料领域的应用提供参考。

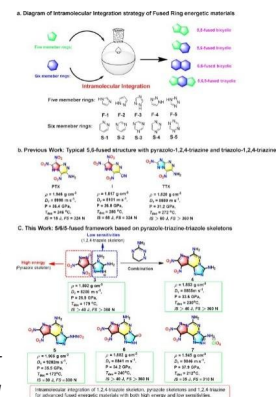
源自:Li Y, Cao Y, Song S, et al. Self-assembly of iodine-containing oxidants with nitrogen-rich heterocyclic compounds for novel energetic biocidal agents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136326. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136326>.



南京理工大学制备了一种新型5/6/5稠环含能材料

南京理工大学向3-(4,5-二胺-1,2,4-三唑-3-基)-4,5-二硝基吡唑内盐中引入1,2,4-三嗪结构,成功构建出新型5/6/5稠环结构,对产物9,10-二硝基吡唑[1,5-d][1,2,4]三唑[3,4-f][1,2,4]三嗪-3,6-二胺(4)分别进行硝化、氧化和成盐反应,制得硝化产物5,氧化产物6和高氯酸盐7。DSC测试结果表明,除了3和硝化产物5($T_{\text{dec}}=179\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $172\text{ }^{\circ}\text{C}$),化合物4、6和7均表现出较好的热稳定性($T_{\text{dec}}=230,240\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $212\text{ }^{\circ}\text{C}$)。化合物3~7的密度($\rho=1.853\sim 1.945\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和爆速($D>8800\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)显著优于RDX($\rho=1.805\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8795\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),其中化合物7的爆轰性能($D=9046\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=37.9\text{ GPa}$)接近HMX($D=9144\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $P=39.2\text{ GPa}$),且机械感度($FS=35\text{ J}$, $IS=310\text{ N}$)接近TNT($FS=15\text{ J}$, $IS=353\text{ N}$),有望作为一种新型高能量密度材料。

源自:Hu W, Zhang G, Yang P, et al. Intramolecular integration of pyrazole-triazine-triazole heterocyclic skeletons: a novel 5/6/5 fused energetic framework with high energy and low sensitivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138640>.



(南京理工大学 王旭东 刘雨季 汤永兴 编译)