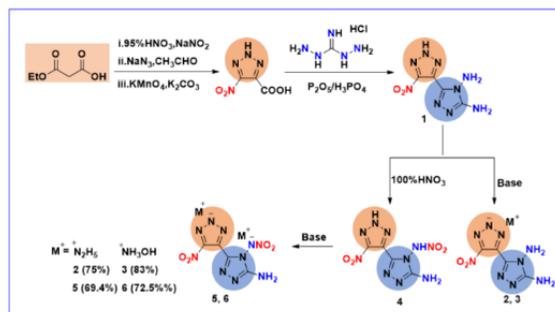


### 南京理工大学研究了1,2,3-三唑联1,2,4-三唑含能化合物的合成与性能研究

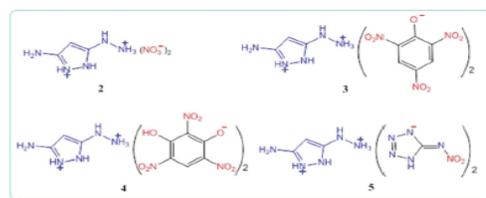
南京理工大学以丙二酸单乙酯为原料,经硝化-环化-氧化-关环四步反应,得到了高能低感的5-(5-硝基-2H-1,2,3-三唑-4-基)-4H-1,2,4-三唑-3,4-二胺,并对其进行了硝化和成盐反应,进一步提高了化合物的性能。采用降温法得到了部分化合物的单晶,并通过X-射线单晶衍射仪验证了结构。并利用核磁共振、元素分析和红外光谱对所有新化合物进行了表征。通过实验测试和理论计算描述了所有新化合物的物理性质和爆轰性能。所有新化合物均具有较好的热稳定性( $T_{dec}=185\text{--}266\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),热分解温度高于RDX( $T_{dec}=204\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。此外,化合物胍盐**5**和羟铵盐**6**的爆速分别为 $9200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $9024\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,高于RDX( $D=8795\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )。此外,与RDX( $IS=7.4\text{ J}$ , $FS=120\text{ N}$ )相比,新化合物显示出较低的机械灵敏度( $IS=20\text{ J}$ , $FS=240\text{ N}$ )。这些结果将有助于加速新型高能量密度材料的开发。



源自: Yao W, Xue Y, Qian L, Yang H, et al. Combination of 1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole Frameworks for New High-energy and Low-sensitivity Compounds[J]. *Energ. Mater. Front.* <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.05.002>.

### 北京理工大学研究了3-氨基-5-胍基吡唑的钝感含能盐制备以及性能

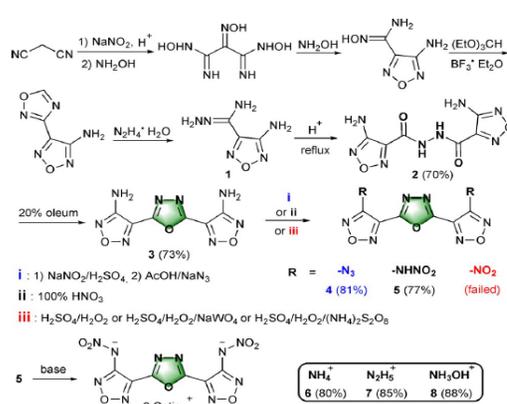
北京理工大学利用丙二腈与水合肼进行关环反应,再利用盐酸对其酸化,得到3-氨基-5-胍基吡唑的二盐酸盐,接着与含能酸进行置换得到一系列具有高氮含能骨架的离子盐。采用红外、元素分析、DSC和单晶XRD等技术对目标化合物进行表征,测试了其摩擦和撞击感度以及爆轰性能。通过理论计算与实验数据相结合,分析了目标化合物的构效关系。高的爆轰性能以及低的机械感度使得目标化合物有用作绿色含能材料的潜力。



源自: Yang Z, Wu Y, He P, et al. Synthesis and characterization of promising insensitive energetic salts based on 3-amino-5-hydrazinopyrazole[J]. *Dalton Trans.* <http://doi.org/10.1039/d1dt00527h>.

### 美国爱达荷大学和南京理工大学联合报道了1,3,4-噁二唑作为桥联骨架含能化合物的合成与性能研究

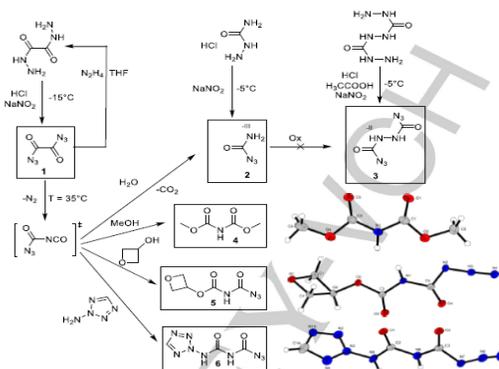
美国爱达荷大学和南京理工大学以丙二腈为原料,联合研究制备了一系列1,3,4-噁二唑桥联唑啉。其结构经核磁共振、红外光谱、元素分析和X射线单晶衍射分析证实。评估了热稳定性、摩擦敏感性、冲击敏感性、爆速和爆压。其中羟铵盐**8**具有优异的爆轰性能( $D=9101\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , $P=37.9\text{ GPa}$ )和低感度( $IS=17.4\text{ J}$ , $FS=330\text{ N}$ ),显示出其作为高能低感炸药的巨大潜力。通过量子计算和晶体结构分析,考虑了1,3,4-噁二唑基团的引入对分子反应性的影响,以及单-1,3,4-噁二唑桥和双-1,3,4-噁二唑桥的灵敏度和热稳定性的差异。引入1,3,4-噁二唑的合成方法和对1,3,4-噁二唑桥联化合物的系统研究为今后的能量学设计研究提供了理论依据。



源自: Ma J, Chinnam A., Cheng G, et al. 1,3,4-Oxadiazole Bridges: A Strategy to Improve Energetics at the Molecular Level[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 5497-5504.

### 德国慕尼黑大学报道了叠氮羰基的合成与性能研究

德国慕尼黑大学以胍基化合物为原料,对其进行重氮化反应得到一系列叠氮羰基化合物草酰二叠氮,氨甲酰叠氮, $N,N'$ -双叠氮羰基胍。其中氨甲酰叠氮也可先利用草酰肼的 Curtius 重排生成活性异氰酸酯再与羟基和氨基反应得到目标化合物。所有产物都是通过IR、EA、DTA、NMR以及X射线衍射进行表征。此外,测试了其摩擦和撞击感度并对叠氮羰基类化合物的能量性质利用EXPLO5进行计算。这种在溶液中利用 Curtius 重排合成和处理叠氮羰基的简易性,有望引发该领域的进一步研究。



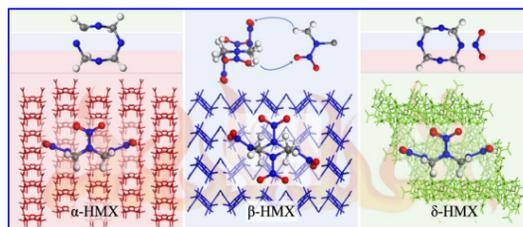
源自: Klapötke T, Harter A, Stierstorfer J, et al. Synthesis, Characterization and Energetic Performance of Oxalyl diazide, Carbamoyl azide and  $N,N'$ -bis(azidocarbonyl) hydrazine[J]. *ChemPlusChem*, <https://doi.org/10.1002/cplu.202100214>.

### 中国工程物理研究院研究了含能材料的多晶型初始热衰变机理

中国工程物理研究院以 HMX 为例,用密度泛函紧束缚分子动力学模拟探讨了含能材料的多晶型依赖热衰变机制。相对低温的 MD 模拟有助于我们区分 HMX 的三种多晶型物的热稳定性,表明  $\delta$ -HMX 的热稳定性不如  $\alpha$ -和  $\beta$ -HMX。此外,这种热稳定性的差异反映在 PE、反应物、一些重要中间体和稳定产物的演变过程中。内能的差异是造成热稳定性差异的部分原因。这与加热诱导向  $\delta$ -HMX 的多晶型转变的观察结果一致。此外,我们发现开始热衰变的步骤及其权重显著取决于多晶型物和温度。也就是说,导致开环和 N-NO<sub>2</sub> 裂变的

CN 键断裂主导了所有多晶型物的初始热分解,而它们的主导地位随温度的升高而发生相反的变化。HMX 分子的中间引发分解仅发生在  $\beta$ -HMX 中。所有这些结果证实固体 HMX 的初始步骤是多晶型依赖的。此外,分子构象异构体、分子周围晶体环境以及分子间接触和反应的差异是对多晶型依赖性的起源。同时,它展示了含能材料的多态转变对其性能的重要影响,值得更多关注。

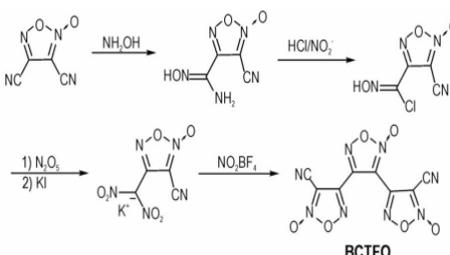
源自: Liu G, Tian B, Wei S, et al. Polymorph-Dependent Initial Thermal Decay Mechanism of Energetic Materials: A Case of 1,3,5,7-Tetra-nitro-1,3,5,7-Tetrazocane[J]. J. Phys. Chem. C 2021, 125, 10057–10067.



### 西安近代化学研究所研究了 3,4-二(3-氰基氧化呋喃基)氧化呋喃合成

西安近代化学研究所利用氟硼酸硝酐对 3-氰基-4-二硝甲基氧化呋喃钾盐的硝化作用,发现了通过二硝甲基钾盐环化生成氧化呋喃的合成新思路,并对其反应机理进行了分析,完成目标分子 <sup>13</sup>C 和 <sup>15</sup>N 谱归属。在 BCTFO 单晶中,发现晶胞中含有两种不同构象的 BCTFO 分子,且 BCTFO 分子中三个氧化呋喃环存在一定夹角;探讨了 BCTFO 分子间范德华作用力,分析了范德华作用对密度、感度的影响。在物化性质和爆轰性能方面,BCTFO 的实测密度为 1.76 g·cm<sup>-3</sup>,计算生成焓为 806.7 kJ·mol<sup>-1</sup>,分解峰温为 235.4 °C,预估爆速和爆压分别为 8086 m·s<sup>-1</sup> 和 27.3 GPa,测得撞击感度为 16 J,摩擦感度为 330 N。BCTFO 结构中尽管不含硝基,但仍表现出了优异的爆轰性,可为后续联三氧化呋喃含能衍生物的设计合成提供参考。

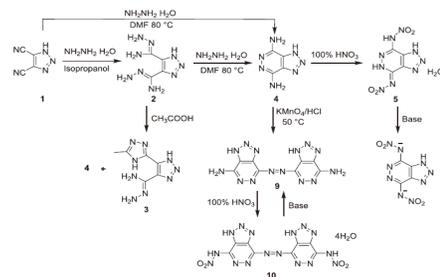
源自: Zhai L, Chang P, Xu Cg, et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of 3,4-bis(3-cyanofuroxan-4-yl) furoxan. [J]. Chinese Journal of Energetic Material, <https://doi.org/10.11943/CJEM2021048>.



### 美国爱达荷大学研究了基于硝胺基修饰的新的三唑并吡嗪稠环高性能含能材料

美国爱达荷大学合成并表征了一系列基于新型三唑并[4,5-d]吡嗪稠环的具有良好爆轰性能、高密度和低冲击敏感性的高能材料。其中化合物 4-硝基氨基-7-硝基亚氨基-三唑并[4,5-d]吡嗪通过单晶 X 射线结构分析表征,表明一个硝基氨基的质子转移到吡嗪环上形成硝基亚氨基部分。其中化合物 5 的静电势 (ESP) 表明硝基亚氨基具有最低的负值,而硝基区域具有较高的正值。NCI 图的分析表明由新形成的硝基亚氨基产生的强分子内氢键 (HB) 和  $\pi$ - $\pi$  相互作用,说明了硝基氨基重排形成硝基亚氨基部分会降低冲击敏感性。并且表现出面对面的堆积,产生相对较高的 1.87 g·cm<sup>-3</sup> 密度和 18 J 的低撞击感度。它的胍盐和羟铵盐分别具有 9351 m·s<sup>-1</sup> 和 9307 m·s<sup>-1</sup> 的爆速。它们的撞击和摩擦灵敏度 (7 J、120 N 和 8 J、160 N) 与 HMX 相似。这种硝基氨基重排的倾向为下一代高能量密度材料的设计提供了新的见解。

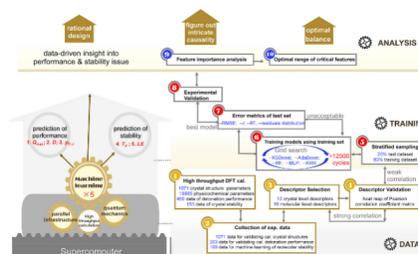
源自: Hu L, Staples R, Shreeve J. M., Energetic compounds based on a new fused triazolo[4,5-d]pyridazine ring: Nitroimino lights up energetic performance[J]. Chemical Engineering Journal, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129839>.



### 以色列特拉维夫大学研究了机器学习在平衡高能量密度化合物性能和稳定性方面的应用

以色列特拉维夫大学利用机器学习被用来处理 153 个 HEDM 的 28 个特征描述符和 5 个爆轰和稳定性属性,其中使用的所有 21,648 个数据都是通过超级计算机上的高通量晶体量子力学计算获得的。对极限梯度提升回归树 (XGBoost)、自适应提升、随机森林、多层感知器、核岭回归 5 个模型分别采用分层抽样和 5 折交叉验证的方法进行训练和评估。其中,XGBoost 模型在预测 HEDMs 的爆速、爆压、爆炸热、分解温度和晶格能方面产生了最好的评分指标,并且 XGBoost 预测与从大量文献中收集的 1,383 项实验数据吻合得最好。进行特征重要性分析以获得对性能稳定性矛盾因果关系的数据驱动洞察,并提供关键特征的最佳范围,以更有效地合理设计先进的 HEDM。

源自: Huang X, Gozin M, Zhang L, et al. Applying machine learning to balance performance and stability of high energy density materials [J]. iScience, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102240>.



(南京理工大学化工学院 程广斌 编译)