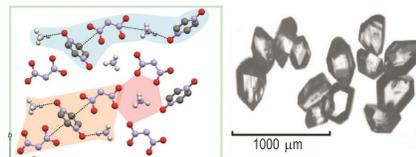


美国密西根大学首次获得综合性能优良的ADN与吡嗪二氧化物共晶(ADN-PDO)

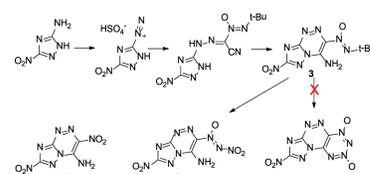
ADN是一种离子型绿色高能氧化剂,但如何解决制约其应用的热稳定性和吸湿性问题仍是一项挑战。美国密西根大学筛选出了碳含量较小的吡嗪二氧化物(PDO)作为双氢键受体化合物,与ADN形成了稳定的共晶ADN-PDO。ADN-PDO的密度为 $1.778 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点为 $114 \text{ }^\circ\text{C}$ (较ADN提高了 $22.6 \text{ }^\circ\text{C}$),热分解温度为 $176 \text{ }^\circ\text{C}$ (较ADN提高了 $16 \text{ }^\circ\text{C}$), $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 临界相对湿度(CRH)为 79.5% (较ADN提高了 26%),爆轰性能与RDX相当。该研究为ADN的改性处理及应用提供了一种可借鉴的研究思路。



源自: Bellas M K, Matzger A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58: 17185–17188.

俄罗斯科学院泽林斯基有机化学研究所意外合成出硝基氧化偶氮与氨基邻位的三唑并三嗪化合物

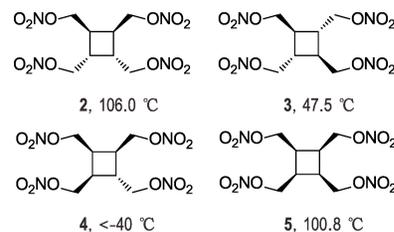
稠环的1,2,3,4-四嗪二氧化物一直是俄罗斯含能材料领域的研究热点,俄罗斯科学院泽林斯基有机化学研究所以5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑为原料,经重氮化、缩合、环化三步合成出了重要的中间体(化合物3),尝试了多种硝化、环化体系,均未能成功构建出1,2,3,4-四嗪二氧化物(化合物2),而是以大于90%的高收率意外合成出了3-(硝基-NNO-氧化偶氮)-7-硝基-[1,2,4]-三唑并[5,1-c][1,2,4]三嗪-4-胺(化合物4),其密度、爆轰性能均高于硝基取代的三唑并三嗪化合物(TTX),表明硝基氧化偶氮基团对含能化合物能量密度具有明显提高作用。



源自: Anikin O V, Leonov N E, Klenov M S, et al. An energetic (nitro-NNO-azoxy) triazolo-1,2,4-triazine[J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2019: 4189–4195.

美国斯克里普斯研究所与陆军研究实验室联合研究了立体异构对含能材料的影响

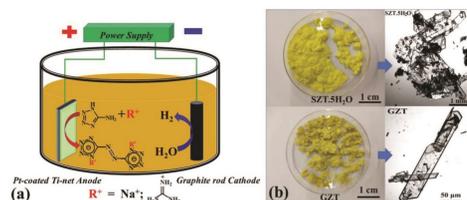
近年来,构型对含能材料的影响逐渐引起科研人员的关注,元素组成不同的不同杂环母体结构、取代位置不同的含能取代基对含能材料性能的影响研究较多,但由于手性碳原子引起的立体异构对含能材料性能的影响则研究较少。美国斯克里普斯研究所与陆军研究实验室以1,2,3,4-四(硝酰氧甲基)环丁烷为研究对象,设计合成出了四种具有不同立体构型的硝酸酯化合物,结果表明,立体构型对化合物的熔点影响最大,化合物4常温下为液体,其它三种为固体,进而造成了化合物4在能量性能和安全性能方面均与其它三种化合物有较大差别。该研究为深入理解含能材料的构效关系提供了一种新的研究角度。



源自: Barton L M, Edwards J T, Johnson E C, et al. Impact of stereo- and regiochemistry on energetic materials[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 32: 12531–12535.

西南科技大学研究了5,5'-偶氮四唑含能盐的电化学合成方法

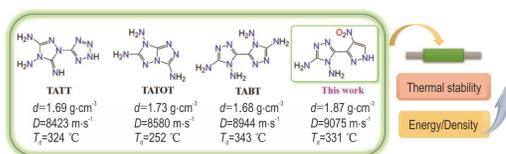
在5,5'-偶氮四唑含能盐的合成中,关键反应是5-氨基四唑(5AT)的氧化偶联。但是,传统的 KMnO_4 氧化方法存在能耗高、安全性差、纯化困难的问题。西南科技大学研究了在温和条件下将5AT氧化偶联为5,5'-偶氮四唑含能盐的电化学方法。5AT的电化学氧化偶联可以在碱性电解质中的几种贵金属(Pt、Au、Ag)和过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W)电极上实现,经过8h的电化学反应,可获得10 g量级的5,5'-偶氮四唑含能盐。该方法为含能材料的绿色制备提供了一种重要的研究思路。



源自: Fu X, Du J, Wu B, et al. Convenient synthesis of 5,5'-azotetrazolate energetic salts through electrochemical oxidative-coupling of 5-amino-1H-tetrazole under mild conditions[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167: 065503.

中物院化工材料研究所合成了一种性能优良的耐热不敏感含能材料4-硝基-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)吡唑

耐热不敏感含能材料在特种军用炸药以及民用炸药中具有重要用途,发展能量性能更高且易于合成的耐热不敏感含能材料一直是该领域的技术难题。中物院化工材料研究所以4-硝基-3-吡唑甲酸和二氨基胍盐酸盐为原料,在 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$ 体系中加热至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应5 h,经稀释、中和后以84.8%的收率获得4-硝基-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)吡唑,其起始分解温度为 $331 \text{ }^\circ\text{C}$,分解峰温达 $346 \text{ }^\circ\text{C}$,对机械作用钝感,密度达 $1.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速达 $9075 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,是一种综合性能优良的耐热不敏感含能材料。



源自: Ma Q, Zhang G, Li J, et al. Pyrazol-triazole energetic hybrid with high thermal stability and decreased sensitivity: facile synthesis, characterization and promising performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122331.

(西安近代化学研究所 毕福强 编译)