

文章编号:1006-9941(2020)09-0819-07

CL-20/1,4-DNI 共晶形成的热力学

董海燕¹,龙义强²,周婷婷¹,伍波¹,段晓惠¹

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010; 2. 四川临港五洲工程设计有限公司,四川 泸州 646003)

摘要: 为了获得共晶形成的热力学判据,为结晶溶剂和过程参数的筛选和优化提供理论指导,开展了六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)/1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)共晶形成的热力学研究。分别以丙酮、乙酸乙酯和甲醇为结晶溶剂,采用高效液相色谱(HPLC)测定了CL-20和1,4-DNI在纯溶剂的溶解度,以及CL-20在不同浓度(0.04,0.06,0.08,0.10,0.12,0.16,0.20,0.24 g·mL⁻¹)1,4-DNI溶液中的溶解度,绘制得到CL-20/1,4-DNI/溶剂三元相图;基于溶液化学中的平衡理论,通过对溶解度数据的拟合,计算得到共晶的溶度积 K_{sp} 、络合常数 K_{11} 及反应自由能 ΔG^0 等热力学参数。结果表明,共晶组分在溶剂中的溶解度越大且组分间溶解度差异越小,其三元相图中的共晶区域越大、形状越对称。三种溶剂中共晶区域由大到小的顺序为:丙酮>乙酸乙酯>甲醇,且在丙酮和乙酸乙酯中共晶区域形状更对称;热力学参数的计算结果显示,在三种溶剂中,丙酮最有利于CL-20/1,4-DNI共晶的形成,其次是乙酸乙酯;不同温度下丙酮溶剂中的三元相图和热力学参数表明,降低结晶温度有利于CL-20/1,4-DNI共晶的析出。

关键词: 六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20);1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI);含能共晶;三元相图;热力学参数

中图分类号: Tj71; O25

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020057

1 引言

含能共晶的形成对单质炸药的能量、感度、热稳定性等有显著调控作用,已成为近十年含能材料领域的研究热点。目前已报道的含能共晶有近60种,主要包括2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、苯并三氧化咪唑(BTF)、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)以及奥克托今(HMX)等系列的含能共晶,其中CL-20系列的含能共晶研究最为广泛。CL-20除了与非含能组分形成的含能-非含能共晶^[1-5]外,与含能组分形成的含能-含能共晶就有十几种^[6-10],比如CL-20/TNT^[6]、CL-20/HMX^[7]、CL-20/BTF^[8]以及CL-20/1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)^[9]等。目前国内外关于含能共晶的研究主要集中在共晶组分和制备方法筛选、结构表征与性能

测试、分子设计以及结构与性能关系研究,对共晶形成的热力学则研究较少,从而导致对二者能否形成共晶缺乏热力学判据,无法为制备方法和工艺参数的选择及优化提供理论依据,极大限制了含能共晶的应用和发展。而从共晶的热力学研究还可得知,由共晶组分及溶剂构成的复杂体系,在不同条件下最稳定的组成及相态,从本质上阐明不同固态形式的稳定性及其相互转换关系,确立影响共晶形成及稳定存在的主要因素,比如体系的初始组成、溶剂和温度等。

共晶形成的热力学在药物领域得到了较为充分的研究^[11-17],如张建军等^[11-12]通过三元相图的绘制和热力学参数的计算,研究了阿德福韦酯(AD)和糖精(SAC)共结晶的热力学;通过过饱和度和诱导期等动力学参数的测定,研究了AD/SAC共结晶的动力学,获得了溶液初始组成、溶剂和温度等关键因素对AD和SAC共结晶的影响。Jan Holoň等^[13]通过三元相图的构建对阿戈美拉汀/柠檬酸共晶的溶剂体系进行筛选,以改善共晶的晶体品质,提高共晶的产率。Na Wang等^[14]以尿素和甲酚的同分异构体为研究对象,结合分子动力学模拟和相图分析,从Hansen溶解度常数、溶剂化自由能以及尿素和甲酚的同分异构体分子间相互

收稿日期:2020-03-16;修回日期:2020-05-09

网络出版日期:2020-06-17

基金项目:国家自然科学基金(11572270);环境友好能源材料国家重点实验室自主课题资助(18fksy0217)

作者简介:董海燕(1993-),女,硕士研究生,主要从事共晶含能材料研究。e-mail:923148865@qq.com

通信联系人:段晓惠(1970-),女,教授,主要从事含能材料结晶及理论模拟研究。e-mail:duanxiaohui@swust.edu.cn

引用本文:董海燕,龙义强,周婷婷,等. CL-20/1,4-DNI 共晶形成的热力学[J]. 含能材料,2020,28(9):819-825.

DONG Hai-yan, LONG Yi-qiang, ZHOU Ting-ting, et al. Thermodynamic on the Formation of CL-20/1,4-DNI Cocrystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):819-825.

作用出发,对选择性共结晶的热力学机理进行了研究。Heiner Veith等^[15]基于物料平衡和对热力学非理想模型的校正,解释了共晶筛选的热力学方法,以获得共晶形成的最适宜溶剂和最优过程参数。尽管含能共晶形成的热力学研究目前尚未见报道,但药物领域这些研究结果可为其提供重要参考。

1,4-DNI是一种多硝基咪唑类化合物,其撞击感度(>20 J)优于HMX(7.5 J)^[16],爆轰性能(爆速 $8125\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 27.5 GPa)优于TNT(爆速 $7304\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 21.3 GPa)^[19]。Tan等^[9]以乙酸乙酯为溶剂,采用缓慢的溶剂蒸发法,得到了摩尔比为1:1的CL-20/1,4-DNI共晶。该共晶具有晶体密度高($1.922\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、撞击感度低(10 J)、热稳定性好(放热峰温 $253\text{ }^{\circ}\text{C}$)以及爆轰性能(爆速 $9242\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 39.01 GPa)优良等特性,有望作为一种高能低感共晶炸药替代HMX在低易损性配方中得到应用。

因此,本研究以CL-20/1,4-DNI共晶为研究对象,采用HPLC法测定不同条件下共晶组分的溶解度,绘制该共晶的三元相图;采用相应的数学模型对溶解度数据进行拟合,得到共晶形成的热力学参数,确定溶剂和温度对三元相图和热力学参数的影响,以期对共结晶溶剂的筛选、工艺放大及过程参数的调控提供理论依据,所采用的理论方法和技术手段亦可推广到其它含能共晶体系。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:CL-20,中国工程物理研究院化工材料研究所;1,4-DNI,实验室自制;甲醇,乙酸乙酯,丙酮,均为分析纯,购于成都科龙化工试剂厂。

仪器:程序控温高精度低温恒温槽,CXGC-0506型,南京舜玛仪器设备有限公司;分析天平,AL-104型,梅特勒一托利多仪器有限公司;高效液相色谱仪,EX-1600型,美国亿马科技(亚太)有限公司。

2.2 实验过程

2.2.1 不同溶剂中共晶组分的溶解度测定

2.2.1.1 CL-20及1,4-DNI的溶解度测定

依据CL-20在不同溶剂中的溶解度^[20],选择了溶解度从大到小的三种溶剂,即丙酮、乙酸乙酯和甲醇。分别移取2.0 mL丙酮、乙酸乙酯和甲醇于三个试样瓶中,再加入过量的CL-20(或1,4-DNI),置于双层夹套玻璃容器中。使用高精度低温恒温槽,以 $0.010\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的精度控制容器温度,于 298.15 K 恒温搅拌24 h使其达

到溶解平衡,停止搅拌静置5 h。移取上层饱和清液通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,滤液用甲醇适度稀释。采用HPLC法测定滤液中CL-20(或1,4-DNI)的浓度,所有样品平行测定3次。HPLC法的流动相为甲醇:水(70:30,体积比),流速 $0.800\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样体积 $20\text{ }\mu\text{L}$,检测波长 220 nm 。

2.2.1.2 CL-20的溶解度测定

根据所测1,4-DNI在丙酮、乙酸乙酯和甲醇中的溶解度,分别配制成一系列浓度(0.04,0.06,0.08,0.10,0.12,0.16,0.20,0.24 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)的1,4-DNI丙酮、乙酸乙酯和甲醇溶液,经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过后,再加入过量CL-20,置于双层夹套玻璃容器中。使用高精度低温恒温槽,于 298.15 K 恒温搅拌24 h,待达到溶解平衡后,移取上层饱和清液通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,滤液用甲醇适度稀释。采用上述HPLC法测定滤液中CL-20和1,4-DNI的浓度,所有样品平行测定3次。

2.2.2 不同温度下共晶组分溶解度的测定

2.2.2.1 CL-20和1,4-DN的溶解度测定

在2.0 mL丙酮中加入过量的CL-20或1,4-DNI,密封后置于不同温度($288.15, 293.15, 298.15, 308.15\text{ K}$ 和 318.15 K)下的高精度低温恒温槽中,恒温搅拌24 h使其达到溶解平衡,停止搅拌静置5 h。移取上层饱和清液通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,滤液用甲醇适度稀释。采用上述HPLC法测定滤液中CL-20和1,4-DNI的浓度,每个样品平行测定3次。

2.2.2.2 CL-20的溶解度测定

根据所测1,4-DNI在丙酮中的溶解度,配制一系列浓度(0.04,0.06,0.08,0.10,0.12,0.16,0.20,0.24 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)的1,4-DNI丙酮溶液,分别加入过量的CL-20,密封后置于不同温度($288.15, 293.15, 298.15, 308.15\text{ K}$ 和 318.15 K)下恒温搅拌24 h,待达到溶解平衡后,移取上层饱和清液通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤,滤液用甲醇适度稀释,溶液中CL-20和1,4-DNI的浓度采用HPLC方法测定,每个样品平行测定3次。

3 结果与讨论

3.1 溶剂对CL-20/1,4-DNI共晶热力学的影响

3.1.1 溶剂对CL-20/1,4-DNI共晶三元相图的影响

298.15 K 下CL-20和1,4-DNI在三种溶剂中的溶解度测定结果见表1。由表1可知,CL-20和1,4-DNI在三种溶剂中的溶解度有较大差异,其由大到小的顺序为:丙酮>乙酸乙酯>甲醇,甲醇中的溶解度远小于

丙酮和乙酸乙酯。此外,在前两种溶剂中,CL-20和1,4-DNI的溶解度差异较小,1,4-DNI约为CL-20的2倍。而在甲醇中差异却很大,1,4-DNI的溶解度为CL-20的20多倍。根据CL-20和1,4-DNI在纯溶剂中的溶解度,以及CL-20在不同溶剂不同浓度1,4-DNI溶液中的溶解度,绘制得到了CL-20、1,4-DNI及不同溶剂体系的三元相图,见图1。

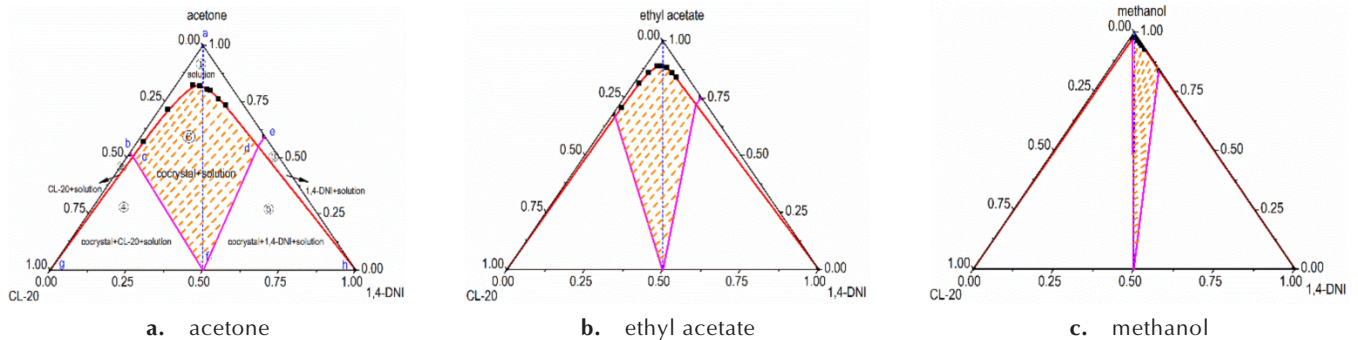


图1 298.15 K下CL-20、1,4-DNI及不同溶剂体系的三元相图

Fig.1 Ternary phase diagrams of CL-20, 1,4-DNI and different solvent systems at 298.15 K

以图1a CL-20/1,4-DNI/丙酮的三元相图为例,测定的实验数据用“■”表示,单位为摩尔分数;不同的平衡区域由数字①~⑥代表:① 不饱和溶液(单相区),② 固态CL-20+饱和溶液(两相区),③ 固态1,4-DNI+饱和溶液(两相区),④ 固态共晶+固态CL-20+饱和溶液(三相区),⑤ 固态共晶+固态1,4-DNI+饱和溶液(三相区),⑥ 固态共晶+饱和溶液(两相区)(简称共晶区域,并以橙色虚线表示)。b点和e点分别表示CL-20和1,4-DNI在丙酮中的溶解度;c点和d点是三相点,c为固体CL-20、固体共晶以及溶液三相共存点,d为固体1,4-DNI、固体共晶以及溶液三相共存点;f点为CL-20/1,4-DNI共晶组成点。

由图1可知,溶剂对三元相图的影响较大。CL-20与1,4-DNI在溶剂中的溶解度越大,共晶区域越大。二者的溶解度越接近,共晶区域的对称性越好。当两组分的溶解度差异显著,如298.15 K温度下CL-20和1,4-DNI在甲醇中的溶解度分别为 $0.0411 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.9565 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,三元相图中共晶区域小且出现严重不对称,明显偏向溶解度较大的1,4-DNI一侧。三种溶剂中共晶区域由大到小的顺序为:丙酮>乙酸乙酯>甲醇,且在丙酮和乙酸乙酯中对称性更好,仅稍偏向溶解度较大的CL-20一侧。因此,以丙酮和乙酸乙酯作结晶溶剂,溶液的初始组成为 $n_{\text{CL-20}}:n_{1,4\text{-DNI}}=1:1$ 有利于得到纯的共晶。当以甲醇作溶剂时,若溶液的初始组成

表1 CL-20和1,4-DNI在不同溶剂中的溶解度(298.15 K)

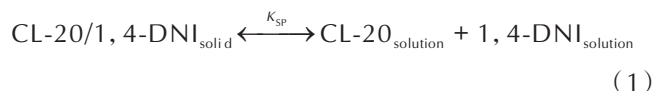
Table 1 Solubilities of CL-20 and 1,4-DNI in different solvents (298.15 K) $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

solvent	CL-20	1,4-DNI
acetone	1.6763	3.4137
ethyl acetate	0.961	1.8814
methanol	0.0411	0.9565

仍为 $n_{\text{CL-20}}:n_{1,4\text{-DNI}}=1:1$,则很难得到纯的共晶。这时需根据CL-20/1,4-DNI/ CH_3OH 三元相图,适当提高1,4-DNI的比例,使结晶点位于共晶区域,以制备纯的CL-20/1,4-DNI共晶。

3.1.2 溶剂对CL-20/1,4-DNI共晶形成热力学参数的影响

CL-20/1,4-DNI共晶在溶剂中溶解后,体系中存在如下平衡^[21-23]:



溶液中的CL-20和1,4-DNI可能发生络合作用,假设络合比例为1:1,则溶液中还存在另一平衡:



其中, K_{sp} 为溶度积常数, K_{11} 为络合常数。根据溶液化学中的平衡理论,可推出CL-20在1,4-DNI溶液中的溶解度 $S_{\text{CL-20}}$ 与1,4-DNI溶液的浓度 $[1,4\text{-DNI}]$ 之间的关系为^[22]:

$$S_{\text{CL-20}} = \frac{K_{\text{SP}}}{[1,4\text{-DNI}] - K_{11}K_{\text{SP}}} + K_{11}K_{\text{SP}} \quad (3)$$

依据(3)式对2.2.1.2节测试结果进行非线性拟合,结果见表2和图2。

由表2可知,三种溶剂中的相关系数 r^2 均大于0.99。

表2 CL-20在1,4-DNI溶液中的溶解度与不同溶剂1,4-DNI溶液浓度的非线性拟合结果(298.15 K)

Table 2 Nonlinear fitting results of CL-20 solubilities in 1,4-DNI solutions and concentrations of 1,4-DNI solutions in different solvents (298.15 K)

solvent	fitting equation	r^2
acetone	$y=0.02218/(x-0.15227)+0.15227$	0.9985
ethyl acetate	$y=0.0131/(x-0.08254)+0.08254$	0.9981
methanol	$y=0.0009304/(x-0.00467)+0.00467$	0.9975

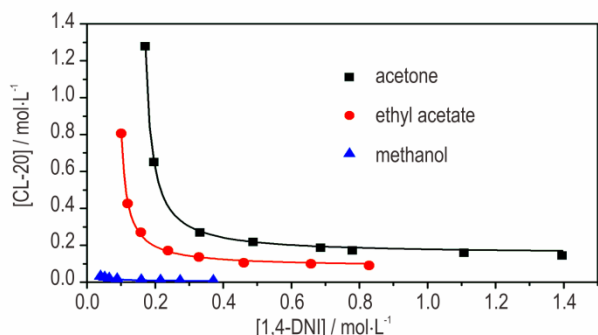


图2 CL-20在不同溶剂不同浓度1,4-DNI溶液中的溶解度实测值和拟合值对比(298.15 K)

Fig.2 Comparison of measured and fitted values of CL-20 solubilities in 1,4-DNI solutions with different solvents and concentrations (298.15 K)

从图2也可看出,拟合曲线与测定数据吻合很好。结合表2和图2可说明:(1)HPLC法对体系溶解度的测试结果准确可靠;(2)对 $n_{\text{CL-20}}:n_{1,4\text{-DNI}}=1:1$ 型的CL-20/1,4-DNI共晶,在上述三种溶剂中溶解以后,共晶组分间确实发生了1:1的络合作用;(3)在三种溶剂中,CL-20的溶解度均随1,4-DNI浓度的升高快速下降,随后趋于平稳。这是由于1,4-DNI的加入导致共晶的形成,从而降低CL-20的溶解度,表明共晶的形成有类似盐的同离子效应。

共晶形成的标准自由能(ΔG^0)可用来评估共晶反应的可能性,为能否形成共晶提供热力学判据^[15]。CL-20与1,4-DNI形成CL-20/1,4-DNI共晶的反应可表示为:



结合式(1), ΔG^0 通常近似为^[24]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{S_{\text{CL-20}} S_{1,4\text{-DNI}}}{K_{\text{sp}}} \quad (5)$$

式中, $S_{1,4\text{-DNI}}$ 为1,4-DNI的溶解度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由表2的拟合结果结合式(3)和式(5),可得到298.15 K下不同溶剂中CL-20/1,4-DNI共晶形成的 K_{sp} 、 K_{11} 及 ΔG^0 ,结果列于表3。

表3 不同溶剂中CL-20/1,4-DNI共晶形成的热力学参数(298.15 K)

Table 3 Thermodynamic parameters of CL-20/1,4-DNI co-crystal in different solvents(298.15 K)

solvent	$K_{\text{sp}} / \text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2}$	$K_{11} / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
acetone	0.02218	6.8652	-13.76
ethyl acetate	0.0131	6.3008	-12.25
methanol	0.0009304	5.0193	-9.28

从表3可看出,298.15 K下三种溶剂中CL-20/1,4-DNI共晶的 K_{sp} 和 K_{11} 值差异明显。其中 K_{sp} 值从大到小的顺序为:丙酮>乙酸乙酯>甲醇。因为溶度积是与共晶的溶解度正相关的参数,说明CL-20/1,4-DNI共晶在三种溶剂中的溶解度也遵从相同的顺序。络合常数 K_{11} 反映了溶液中CL-20和1,4-DNI相互作用的大小。丙酮中的 K_{11} 最大,说明在该溶剂中CL-20与1,4-DNI的相互作用最强,则共晶更易析出。乙酸乙酯中的 K_{11} 稍低于丙酮,而甲醇中的 K_{11} 则比丙酮和乙酸乙酯中的小很多,表明在甲醇中CL-20/1,4-DNI共晶不易析出。另外,三种溶剂中共晶反应的 ΔG^0 均为负值,且其绝对值顺序为:丙酮>乙酸乙酯>甲醇,表明在该实验条件下,CL-20/1,4-DNI共晶的形成在热力学上为自发进行的过程。

由三元相图和热力学参数的研究结果可知,在所选的三种溶剂中,丙酮是制备CL-20/1,4-DNI共晶的最优溶剂。因此选用丙酮作为溶剂,进一步研究温度对CL-20/1,4-DNI共晶形成热力学的影响,为确定最佳结晶温度提供理论参考。

3.2 温度对CL-20/1,4-DNI共晶热力学的影响

3.2.1 温度对CL-20/1,4-DNI共晶三元相图的影响

表4给出了不同温度下CL-20和1,4-DNI在丙酮中的溶解度测定结果,图3为不同温度下CL-20/1,4-DNI/丙酮的三元相图。由图3可知,相图中各区域的大小受温度影响较为明显。温度越高,不饱和溶液的单相区域越大,而共晶区域有逐渐减小的趋势。

表4 不同温度下CL-20和1,4-DNI在丙酮中的溶解度

Table 4 Solubilities of CL-20 and 1,4-DNI in acetone at different temperatures $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

T / K	CL-20	1,4-DNI
288.15	1.5497	2.8171
293.15	1.6124	3.0967
298.15	1.6763	3.4137
308.15	1.8543	4.2247
318.15	2.1251	5.3084

这是由于 CL-20、1,4-DNI 及其共晶在丙酮中的溶解度随温度升高而增加。表明反应体系的温度越高越不

利于共晶的析出,降低体系的反应温度更有利于 CL-20/1,4-DNI 共晶的形成。

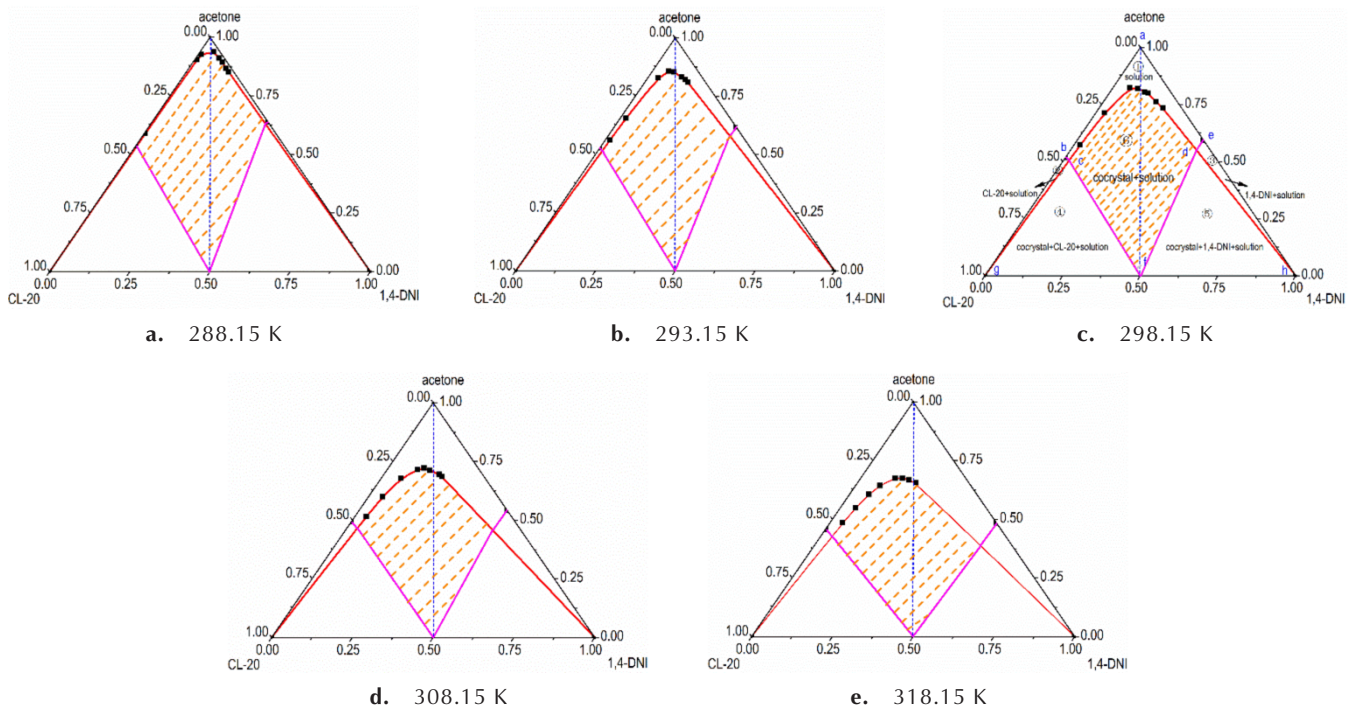


图3 不同温度下 CL-20、1,4-DNI 及丙酮体系的三元相图

Fig.3 Ternary phase diagrams of CL-20, 1,4-DNI and acetone systems at different temperatures

3.2.2 温度对 CL-20/1,4-DNI 共晶形成热力学参数的影响

依据式(3)对不同温度下 CL-20 在 1,4-DNI 丙酮溶液中的溶解度与 1,4-DNI 溶液的浓度进行拟合,结果见表 5 和图 4。

从表 5 和图 4 可以看出,不同温度下的相关系数 r^2 均大于 0.99,拟合曲线与实验数据吻合很好;CL-20 的溶解度随反应温度的升高而增大,随 1,4-DNI 浓度的增加而非线性降低,随后趋于平稳。各温度下 CL-20/1,4-DNI 共晶形成的 ΔG^0 , K_{sp} 及 K_{11} 拟合结果见表 6。

表5 不同温度下 CL-20 在 1,4-DNI 丙酮溶液中的溶解度与 1,4-DNI 丙酮溶液浓度的非线性拟合结果

Table 5 Nonlinear fitting of CL-20 solubilities in 1,4-DNI acetone solutions and concentrations of 1,4-DNI acetone solutions at different temperatures

T / K	fitting equation	r^2
288.15	$y=0.00241/(x-0.02642)+0.02642$	0.9998
293.15	$y=0.01474/(x-0.12031)+0.12031$	0.9983
298.15	$y=0.02218/(x-0.15227)+0.15227$	0.9985
308.15	$y=0.06157/(x-0.2913)+0.2913$	0.9987
318.15	$y=0.10502/(x-0.33526)+0.33526$	0.9961

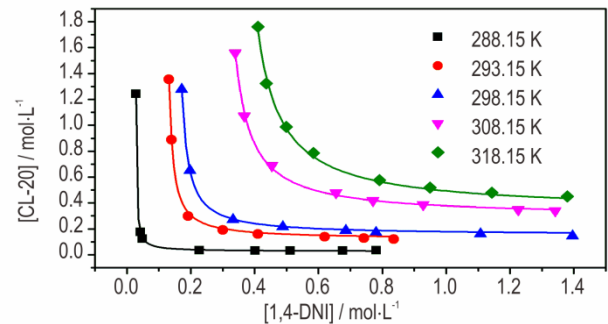


图4 不同温度下 1,4-DNI 丙酮溶液中 CL-20 溶解度的实测值和拟合值的对比

Fig.4 Comparison of measured and fitted values of CL-20 solubilities in 1,4-DNI acetone solutions at different temperatures

如表 6 所示,CL-20/1,4-DNI 共晶形成的 K_{sp} 随温度的升高显著增大,表明共晶的溶解为吸热过程。且低温下 K_{sp} 值的降低意味着 CL-20/1,4-DNI 共晶的溶解度降低,共晶组分与溶剂的相互作用减小,则共晶组分间的相互作用增大。 K_{11} 随温度的变化趋势与 K_{sp} 相反,即温度越低 K_{11} 越大,同样说明低温下 CL-20 和 1,4-DNI 之间的相互作用增强。此外, ΔG^0 值在不同温度下均为负值,且其绝对值随着温度的降低而逐渐

升高。以上热力学参数随温度的变化趋势均说明降低温度更有利 CL-20/1,4-DNI 共晶的形成,这与图 3 三元相图的讨论结果相一致。此外,由图 3 还可得到,以丙酮作结晶溶剂,溶液的初始组成为 $n_{\text{CL-20}}:n_{1,4\text{-DNI}}=1:1$ 时,在 288.15~318.15 K 范围内均可得到纯的共晶。

表 6 不同温度下丙酮溶剂中 CL-20/1,4-DNI 共晶形成的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of CL-20/1, 4-DNI co-crystal in acetone solvent at different temperatures

T / K	$K_{\text{sp}} / \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	$K_{11} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
288.15	0.00241	10.96	-17.97
293.15	0.01474	8.16	-14.20
298.15	0.02218	6.87	-13.76
308.15	0.06157	4.73	-12.42
318.15	0.10502	3.19	-12.37

以上研究表明,共晶形成的 ΔG^0 值的计算对选择结晶溶剂、控制结晶温度具有重要意义。根据式(5),共晶组分的溶解度因溶剂的不同而有显著差异,它直接影响 ΔG^0 的大小,而结晶温度通过对溶解度的影响间接影响 ΔG^0 的大小。因此,选择合适的溶剂,并控制一定的结晶温度,促使共晶形成的 $\Delta G^0 < 0$,首先从热力学上保证共晶形成的可能性。

4 结论

(1) 以丙酮、乙酸乙酯和甲醇作溶剂,通过溶解度的测定,绘制了不同溶剂和不同温度下 CL-20/1,4-DNI 共晶的三元相图,得到了各体系的热力学稳定区域。

(2) 通过分析溶剂和温度对 CL-20/1,4-DNI 共晶三元相图的影响发现,共晶组分在溶剂中的溶解度越大且组分间溶解度差异越小,其三元相图中的共晶区域越大、形状越对称;随着温度的降低,三元相图的不饱和溶液区域变小,共晶区域变大。

(3) 基于溶液化学中的平衡理论,通过对溶解度数据的拟合得到了 CL-20/1,4-DNI 共晶形成的热力学参数。结果表明,络合常数 K_{11} 和溶度积 K_{sp} 在三种溶剂中从大到小的顺序为:丙酮 > 乙酸乙酯 > 甲醇; K_{11} 随温度的升高而减小, K_{sp} 随温度的升高而增大;不同溶剂不同温度下共晶形成的 ΔG^0 均为负值,且其绝对值在低温和丙酮中最大。

(4) 对三元相图和热力学参数的综合分析表明,CL-20/1,4-DNI 共晶的形成在热力学上为自发过程,丙酮溶剂和低温更有利于该共晶的析出。

参考文献:

- [1] Martun S S, Marre S, Guionnean P, et al. Host-guest inclusion compound from nitramine crystals exposed to condensed carbon dioxide[J]. *Chemistry a European Journal*, 2010, 16(11): 13473-13478.
- [2] Shen F F, Lv P H, Sun C H, et al. The crystal structure and morphology of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitanate (CL-20) p-Xylene solvate: a joint experimental and simulation study[J]. *Molecules*, 2014, 19(11): 18574-18589.
- [3] Goncharov T K, Aliev Z G, Aldoshin S M, et al. Preparation, structure, and main properties of bimolecular crystals CL-20-DNP and CL-20-DNG[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2015, 64(2): 366-374.
- [4] Zyuzin I N, Aliev Z G, Goncharov T K, et al. Structure of a bimolecular crystal of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitanate and methoxy-NNO-azoxymethane[J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2017, 58(1): 113-118.
- [5] Aliev Z G, Goncharov T K, Dashko D V, et al. Polymorphism of bimolecular crystals of CL-20 with tris[1, 2, 5]oxadiazolo[3, 4-b: 3', 4'-d: 3'', 4''-f]azepine-7-amine[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2017, 66(4): 694-701.
- [6] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(38): 8960-8963.
- [7] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20: HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [8] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155-5158.
- [9] Tan Y W, Yang Z W, Wang H J, et al. High Energy Explosive with Low Sensitivity: A New Energetic Cocrystal Based on CL-20 and 1, 4-DNI[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(8): 4476-4482.
- [10] Liu N, Duan B, Lu X, et al. Preparation of CL-20/DNDAP cocrystals by a rapid and continuous spray drying method: an alternative to cocrystal formation[J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20(14): 2060-2067.
- [11] 张建军, 祖卉, 高缘. 阿德福韦酯糖精共晶形成的热力学[J]. 物理化学学报, 2011, 27(3): 547-552. Zhang Jian-jun, Zu Hui, Gao Yuan. Thermodynamics of adefovir dipivoxil saccharide cocrystal formation[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2011, 27(3): 547-552.
- [12] Ma K, Zhang Y, Kan H L, et al. Thermodynamic and kinetic investigation on the crucial factors affecting adefovir dipivoxil-saccharin cocrystallization[J]. *Pharmaceutics Research*, 2014, 31(7): 1766-1778.
- [13] Jan H, František Š, Pascal B, et al. The construction, prediction and measurement of co-crystal ternary phase diagrams as a tool for solvent selection[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2014, 63(15): 124-131.
- [14] Wang N, Huang X, Gong H, et al. Thermodynamic mechanism of selective cocrystallization explored by MD simulation and phase diagram analysis[J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(5): 16570-16581.
- [15] Heiner V, Miko S, Carsten S, et al. Thermodynamic approach

- for co-crystal screening[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(6): 3253–3264.
- [16] Lee K S, Kim K J, Ulrich J. Formation of salicylic acid/4,4'-dipyridyl cocrystals based on the ternary phase diagram [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2015, 38(6): 1073–1080.
- [17] Tong Y, Wang Z Z, Dang L P, et al. Solid-liquid phase equilibrium and ternary phase diagrams of ethenzamide-saccharin cocrystals in different solvents [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 419: 24–30.
- [18] Damavarapu R, Jayasuriya K, Vladimiroff T, et al. 2,4-dinitroimidazole-a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1, 4-dinitroimidazole: US5387297[P], 1995.
- [19] Qu Y Y, Chen Y, Chi Y, et al. Synthesis of 1-amino-2,4-dinitroimidazole optimized by online infrared spectroscopy and its energetic properties [J]. *European Chemical Societies Publishing*, 2017, 82(2): 287–294.
- [20] Lv P H, Wang H Y, Tong Y, et al. Measurement and correlation of the solubility of ϵ -CL-20 in 12 organic solvents at temperatures ranging from 278.15 to 318.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(3): 961–966.
- [21] Nehm S J, Rodríguez S B, Rodríguez H N. Phase solubility diagrams of cocrystals are explained by solubility product and solution complexation [J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(2): 592–600.
- [22] Gao Y, Zu H, Zhang J. Enhanced dissolution and stability of adefovir dipivoxil by cocrystal formation [J]. *Journal Pharmacy and Pharmacology*, 2011, 63(4): 483–490.
- [23] Good D J, Rodríguez H N. Solubility advantage of pharmaceutical cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(5): 2252–2264.
- [24] Schartman R R. On the thermodynamics of cocrystal formation [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 365(1): 77–80.

Thermodynamic on the Formation of CL-20/1,4-DNI Cocrystal

DONG Hai-yan¹, LONG Yi-qiang², ZHOU Ting-ting¹, WU Bo¹, DUAN Xiao-hui^{1*}

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Sichuan Lingang Wuzhou Engineering Design Co., Ltd., Luzhou 646003, China)

Abstract: In order to provide the thermodynamic criterion for the cocrystal formation and give theoretical basis for the screening and optimization of crystallization solvents and parameters, the thermodynamic of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)/1,4-dinitroimidazole (1,4-DNI) cocrystal formation has been investigated. Taking acetone, ethyl acetate and methanol as solvents, the solubility data of CL-20, 1,4-DNI in pure solvents and CL-20 in 1,4-DNI solutions with different concentrations (0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.16, 0.20, 0.24 g·mL⁻¹) were achieved with the help of high performance liquid chromatography. The ternary phase diagrams of CL-20/1,4-DNI solvents were built. The thermodynamic parameters of the solubility product K_{sp} , the complexation constant K_{11} , and the reaction free energy ΔG^0 were obtained through fitting the solubility data based on the mathematical models of solution chemistry theory. The results show that if the solubilities of CL-20 and 1,4-DNI are larger and their discrepancy is less in a solvent, the cocrystal region is larger and its shape is more symmetrical. The order of the cocrystal regions in the three solvents from large to small is acetone > ethyl acetate > methanol, and the shape of the cocrystal region in the acetone and ethyl acetate is more symmetrical. The calculated thermodynamic parameters indicate that the acetone is the most beneficial to the formation of CL-20/1,4-DNI cocrystal among the three solvents, followed by ethyl acetate. The ternary phase diagram and thermodynamic parameters in acetone solvent at different temperatures show that lowering the crystallization temperature is beneficial to the precipitation of the CL-20/1,4-DNI cocrystal.

Key words: Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); 1,4-dinitroimidazole (1,4-DNI); cocrystal explosive; ternary phase diagram; thermodynamic parameters

CLC number: TJ71; O25

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020057

(责编:高毅)