

文章编号: 1006-9941(2015)09-0848-10

含能共晶堆积结构的理论研究

张安帮^{1,2}, 曹耀峰², 马宇², 朱元强¹, 张朝阳²

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 采用 Hirshfeld 面、指纹图的方法, 从密度、堆积系数、分子间相互作用的相对贡献方面, 研究了已报道的六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)、环四甲撑四硝胺 (HMX)、苯并三唑氮氧化物 (BTF) 及 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 基含能共晶的堆积结构。结果发现, 绝大部分含能共晶的堆积系数处于两组分之间。不同含能共晶中的相同含能分子与周围分子间相互作用的方向和大小不同。CL-20 共晶中 O...H、O...O 作用所占比例之和大于 70%, 说明它们是晶体稳定的主导作用。HMX 共晶中 O...H 作用所占比例大于 50%, 说明弱氢键占主导地位。与 CL-20 共晶和 HMX 共晶相比, BTF 和 TNT 共晶中, C...O 和 C...C 作用占较高比例, 说明 π 堆积作用明显。

关键词: 含能共晶; 堆积系数; Hirshfeld 面; 指纹图**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.004

1 引言

随着武器科学技术的进步与发展, 人们对于炸药性能的要求越来越高, 从起初单纯追求高能量炸药到现在寻求能量与安全性兼顾的高能低感炸药。能量和安全性是炸药的主要特点, 然而两者又是一对内在的矛盾体。目前获得高能低感炸药的途径主要有: 合成新型低感高能的单质炸药; 通过重结晶改善高能炸药的晶体品质, 从而提高安全性; 利用复合手段对高能炸药进行改性。然而, 这些方法都不够方便和有效^[1-3]。共晶是两种或两种以上在常温下为固体的中性分子, 在非共价键(范德华作用, 氢键, π - π 堆积, 卤键等)作用下, 以一定化学计量比结合在同一晶体内形成的具有特定结构和性能分子晶体^[4-6]。共晶的发展已有 160 多年的历史^[7], 近年来, 共晶技术在医药学领域得到广泛的应用, 通过有针对性地筛选活性药物组分 (Active Pharmaceutical Ingredient, API) 和可接受的共晶前躯体 (Cocrystal Formers, CCF), 以分子间非共价键的形式形成药物共晶, 能有效地改善药

物的溶解性、稳定性和生物活性^[8-9]。

共晶给研究者们提供了一条改善炸药分子的物化性能以及克服一些炸药单体缺点(如密度低、感度高)的新思路^[10]。Bolton 等^[11]首次利用溶剂挥发法制备了六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 和三硝基甲苯 (TNT) 的共晶, 发现其在 95 K 时密度为 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 略低于 CL-20, 却远远高于 TNT, 而感度与 CL-20 相比降低了几近一半。也就是说通过共晶化, 可得到更优性能的含能材料。然而, 含能共晶的数量增长十分缓慢, 已报道的含能共晶只有 41 种^[12-19], 其中的含能-含能的共晶更是少之又少, 这与其形成机制尚不清楚有很大的关系。基于此, 本研究比较了含能共晶与其组分堆积系数, 利用 Hirshfeld 面和二维指纹图研究了 CL-20、HMX、苯并三唑氮氧化物 (BTF) 及 TNT 基含能共晶的堆积结构及分子间相互作用的相对贡献, 以期理解共晶形成的机理, 进而深入认识含能共晶结构-性能之间的关系, 并指导新型含能共晶的设计。

2 研究方法

晶体堆积系数 (Packing Coefficient, PC) 是指晶体中分子占据的体积与晶体体积的比值, 可由式 (1) 计算获得, 其中 V_m 表示分子体积 (\AA^3), V_{cell} 表示室温下晶体的体积 (\AA^3)。所有晶体结构都来自剑桥晶体结构数据库, V_m 按 Connolly surface 围成的分子体积计算。

收稿日期: 2014-11-28; **修回日期:** 2015-03-22**基金项目:** 中物院科技发展基金重点项目 (2012A0302013)、中物院化工材料所科技创新基金 (kjcX-201305)**作者简介:** 张安帮 (1988-), 男, 研究生, 主要从事含能材料研究。

e-mail: zabl198894@126.com

通信联系人: 张朝阳 (1971-), 男, 研究员, 主要从事计算含能材料学研究。e-mail: chaoyangzhang@caep.cn

$$PC = \sum \frac{V_m}{V_{\text{cell}}} \quad (1)$$

Hirshfeld 面是分析晶体中分子间相互作用十分用力工具^[20],是指特定分子中原子电子密度和与晶体中所有分子的原子电子密度和的比值为 0.5 的等值面^[21]。晶体中分子间相互作用的强度和方向可利用标准化接触距离, d_{norm} (normalized contact distance),描述。 d_{norm} 可根据式(2)求得^[21],其中, d_i 、 d_e 分别表示 Hirshfeld 面上的一点到面内和面外最近原子的距离(Å), r_i^{vdw} 、 r_e^{vdw} 分别表示面内和面外相应原子的范德华半径(Å)。Hirshfeld 面由许多点构成,每个点的 d_i 和 d_e 能够提供相对作用距离信息, d_i+d_e 越小表示原子间距离越近。以 Hirshfeld 面上所有点的 d_i 和 d_e 为坐标轴作图就可以得到二维指纹图^[22]。指纹图中不同颜色反映点的相对频率,红色表示该区域点多,蓝色表示该区域点较少、绿色表示该区域点的数目介于两者之间。因此通过指纹图可知各种原子的作用距离和强度。本研究的 Hirshfeld 面和指纹图都由 Crystal Explorer3.0^[23]生成。

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdw}}}{r_i^{\text{vdw}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdw}}}{r_e^{\text{vdw}}} \quad (2)$$

3 结果与讨论

3.1 CL-20 基共晶

CL-20 是一种军用猛炸药,具有很高的晶体密度和好的氧平衡,最大爆速、爆压、密度等性能都要优于 HMX。但由于具有较高的感度,它的使用受到了很大的限制。通过与另一较为钝感的物质形成共晶,可改善它的安全性能。目前报道的 CL-20 共晶的性能如表 1,由表 1 可以看出: β -CL-20 的共晶最多,共晶的密度均介于两纯组分之间。对于含能化合物,密度是一个具有特殊意义的物理量,一般可以用它来预测爆速、爆压等爆轰性能^[24]。密度越大,含能材料的爆轰性能越好。然而需要注意的是,当含能物质和非含能物质形成共晶时,其密度和爆轰性能的关系就变得更为复杂了^[12]。

除密度外,通过形成共晶还能改变晶体堆积系数,大部分共晶的堆积系数处于两纯组分之间。图 1 是几种共晶与其纯组分的堆积系数,由图 1 可以看出:仅 γ -CL-20/DO 共晶的堆积系数低于两纯组分,说明分子间互补性差。通过共晶化,可以减小含能晶体的自由体积。互补性强的分子,相互作用形成分子的密堆积,减少晶体内部空穴的体积和数目,可进一步减小热点形成的几率^[26]。

表 1 CL-20 共晶的性质^[25]

Table 1 Properties of CL-20 cocrystals^[25]

CL-20 cocrystal	density/g · cm ⁻³		CSD code	
	coformer 1	coformer 2		
8 α -CL-20/8H ₂ O	/	1.981	1.000	PUBMII
2 γ -CL-20/4DMF	1.916	1.675	1.047	QISTAN01
8 α -CL-20/4CO ₂	/	1.987	1.560	OLADAH
4 β -CL-20/2 β -HMX	1.985	1.945	1.903	ZEBJOH
8 β -CL-20/8TNT	1.985	1.853	1.655	IZUZUZ
2 γ -CL-20/7DO	1.916	1.560	1.034	ZASWAT
16 β -CL-20/16BL	1.985	1.804	1.413	ZASWEX
4 β -CL-20/12HMPA	1.985	1.395	1.025	ZASWIB
4 β -CL-20/4BTF	1.985	1.918	1.901	PEHSUS

Note: DMF is N, N-dimethylformamide; DO is 1, 4-dioxane; BL is γ -butyrolactone; HMPA is hexamethylphosphoramide; BTF is benzotriuroxan.

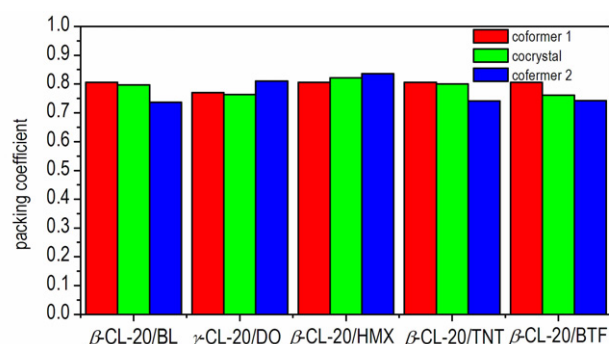
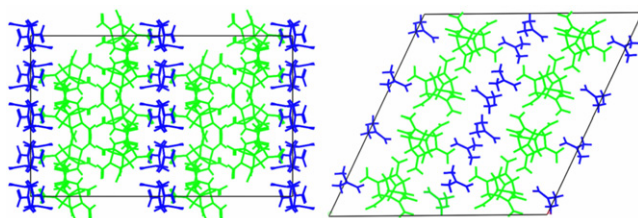


图 1 CL-20 共晶及其纯组分的堆积系数

Fig. 1 Packing coefficients of CL-20 cocrystals and their pure coformers

γ -CL-20/DMF 和 β -CL-20HMX 共晶在堆积形式上具有一定的相似性:分子呈层状分布,CL-20 分子层和另一组分分子层交替分布,如图 2。在 γ -CL-20/DMF 共晶的 CL-20 分子层中,CL-20 分子的构象和相对空间分布与 γ -CL-20 一致:面-面的空间分布,形成弱的 C—H...O 二维网状作用;在另一个方向上,DMF 的氧与邻近的 CL-20 分子笼上的氢形成分子间另一重要相互作用。CO₂、H₂O 等小分子与 CL-20 形



a. β -CL-20HMX (c axle) b. γ -CL-20/DMF (a axle)

图 2 2×2×2 超胞中共晶分子层状分布

Fig. 2 Layered arrangement of cocrystals in the super cell (2×2×2)

成共晶时,小分子处于 CL-20 分子的空隙中,通过与周围 CL-20 分子上的氢原子的相互作用,使其在晶格中能稳定存在。

共晶体系中,对分子间相互作用的理解是分子识别和晶体工程的基础^[27]。共晶的形成主要依靠分子间相互作用力将分子结合在同一晶格中,形成有序的排列。在药物共晶中,氢键的供体和受体分别由活性药物组分和共晶前驱体提供,一般形成网状的氢键。在含能共晶中,虽然强氢键不常见,但弱氢键如 C—H \cdots O(N)在含能共晶中却普遍存在。大部分的 CL-20 基共晶的非对称单元中只有一个 CL-20 分子,为了方便,仅研究这些共晶中 CL-20 分子的 Hirshfeld 面和指纹图(下同)。虽然 β -CL-20/HMX, β -CL-20/TNT 中 β -CL-20 都是 β 型,但它们的强作用点分布具有较大差异。Hirshfeld 面上大部分强作用位点为 O \cdots O(a), O \cdots H(b), N \cdots O(c)作用,如图 3。

指纹图中不同区域代表不同的紧密相互作用,可

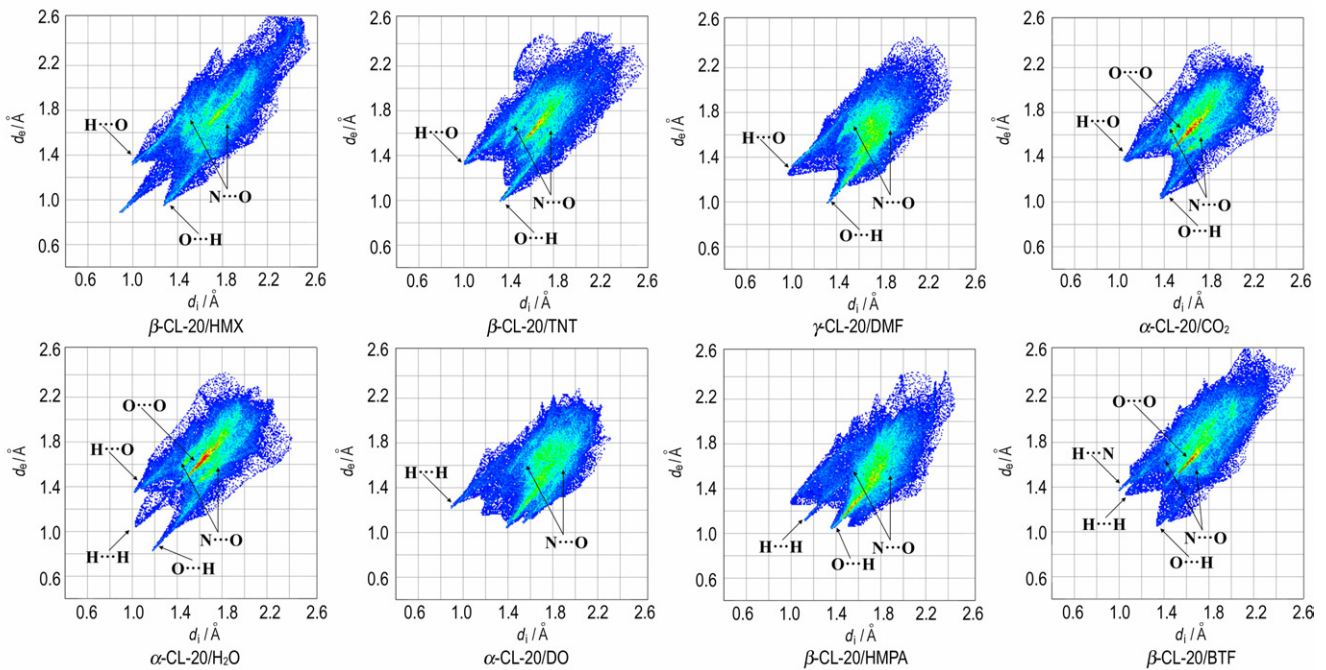


图 4 CL-20 共晶中 CL-20 分子的指纹图

Fig. 4 Fingerprint plots of CL-20 molecules in CL-20 cocrystals

CL-20 共晶中, O \cdots O, N \cdots O, O \cdots H 和 N \cdots H 等作用的相对贡献如图 5。由图 5 中可以看出: O \cdots H 作用最强,占 41.4%,其次是 O \cdots O 作用,占 38.9%。这表明在 CL-20/HMX 共晶中 O \cdots H 作用占主导地位。O \cdots H 作用在所有共晶中占的比例都较高,尤其是 β -CL-20/HMPA 共晶,其单胞中的分子较多,CL-20 硝基氧原子与周围的 HMPA 分子上众多的氢原子可

由此定性描述各种相互作用在所有分子间相互作用中占的比例。CL-20 共晶中 CL-20 分子的指纹图如图 4,由图 4 可以看出: β -CL-20/TNT、 α -CL-20/H₂O 和 β -CL-20/BTF 共晶在指纹图中心区域都存在相对频率较高的 O \cdots O 作用,这是由于 CL-20 分子笼上的六个硝基与相邻分子的氧形成较多的 O \cdots O 作用的缘故。

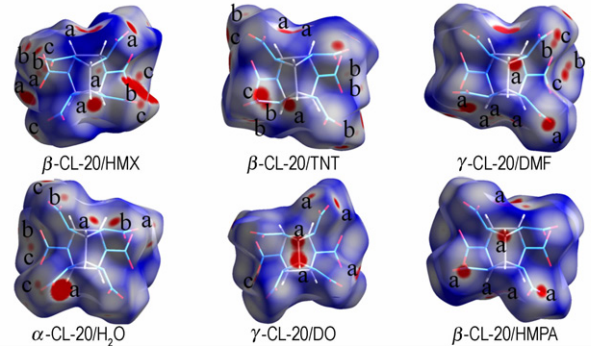
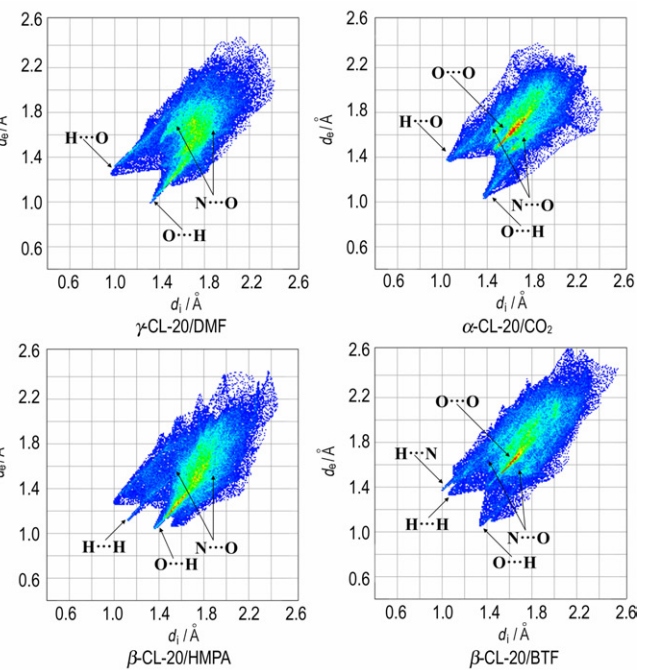


图 3 CL-20 共晶中 CL-20 分子的 Hirshfeld 面

Fig. 3 Hirshfeld surfaces of CL-20 molecules in CL-20 cocrystals



形成较多的弱氢键。全部共晶的 O \cdots H 作用以及 α -CL-20/H₂O、 β -CL-20/HMPA 共晶的 H \cdots H 作用,对应指纹图 4 中“长钉”型区域。

3.2 HMX 基共晶

1950 年, HMX 作为黑索今(RDX)合成过程中的副产物第一次被发现^[28]。它具有高能量、高热稳定性的特点,是目前国内外使用炸药中综合性能最好的单

质炸药。HMX 有四种晶型： α 、 β 、 δ 及 γ 型，在这些晶型中，HMX 有两种不同的构象：船式，椅式。目前已报道的 HMX 共晶的性质如表 2。

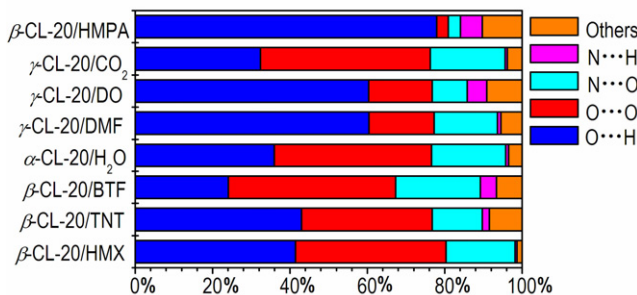


图 5 CL-20 共晶中不同分子间作用的相对贡献

Fig. 5 CL-20 cocrystals with different intermolecular interactions

表 2 HMX 共晶性质^[25]

Table 2 The properties of HMX cocrystals^[25]

HMX cocrystal	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$			CSD code
	coformer 1	cocrystal	coformer 2	
4 α -HMX/4PDA	1.840	1.552	1.031	ZEZHOD
4 β -HMX/4PDCA	1.903	1.599	1.397	ZEZGOC
β -HMX/2PNox	1.903	1.533	1.010	ZEZGIW
4 α -HMX/4FA	1.840	1.634	1.170	ZEZHET
2 β -HMX/4DNDA	1.903	1.640	1.389	RENPUV
4 γ -HMX/2H ₂ O	/	1.780	1.000	DEDBUJ
4 α -HMX/4T ₂	1.840	1.709	1.367	ZEZHAP
6 α -HMX/6Py	1.840	1.603	1.120	ZEZGUI
4 α -HMX/4DAT	1.840	1.604	1.107	ZEZHIX

Note: PDA is 1,2-phenylenediamine; PDCA is 1,4-piperazinedicarboxaldehyde; PNox is 2-picoline-N-oxide; FA is 4-fluoroaniline; DNDA is bis-2,4-dinitro-2,4-diazapentane; T₂ is thieno [3,2b] thiophene; Py is 2-pyrrolidone; DAT is 3,4-diamintoluene.

图 6 是 5 种 HMX 共晶与其纯组分的堆积系数的比较，由图 6 可以看出除 β -HMX/DNDA 外，所有共晶的堆积系数都介于两组分之间，其中 α -HMX/PDA 共晶的堆积系数最大。

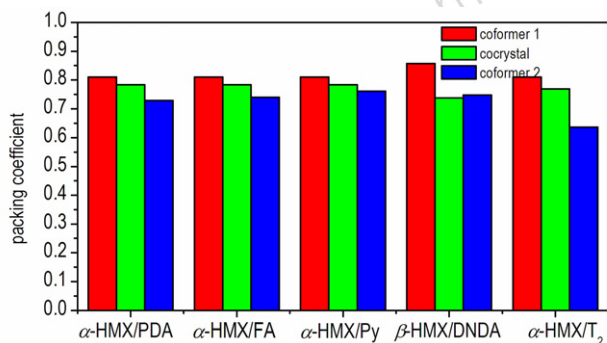


图 6 HMX 共晶及相应纯组分的堆积系数

Fig. 6 Packing coefficients of HMX cocrystals and their pure coformers

HMX 共晶存在三种不同的基本堆积形式：(1) 椅式-椅式/层，(2) 椅式/层，(3) 椅式-椅式/口袋。第一种堆积形式出现在椅式-椅式构型的 HMX 和富电性芳香化合物的共晶中，如 α -HMX/PDA、 α -HMX/FA、 α -HMX/DAT 等。在它们的共晶中，HMX 分子层和组分分子层交替分布，如图 7a 所示。在第二种堆积形式里，最稳定的椅式构型的 HMX 分子层与组分分子层交替分布，如图 7b。第三种堆积形式则比较有趣，晶格内分子呈层状分布，每一分子层中的三个组分分子处在六个 HMX 分子的包围中，如图 7c。

图 8 是五种 HMX 共晶非对称单元中 HMX 分子的 Hirshfeld 面，较强的作用主要集中在硝基的氧原子附近，如 O...H(a)、O...O(b)、N...O(c)。

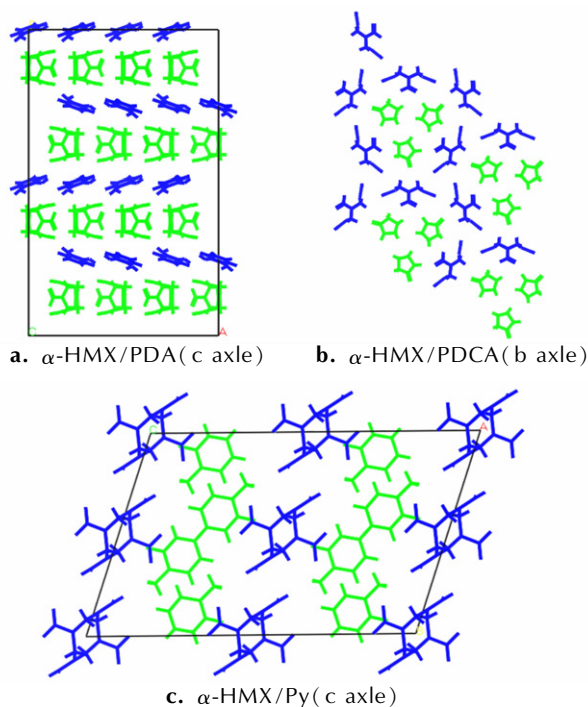


图 7 HMX 共晶中不同堆积

Fig. 7 Different packing forms of HMX cocrystals

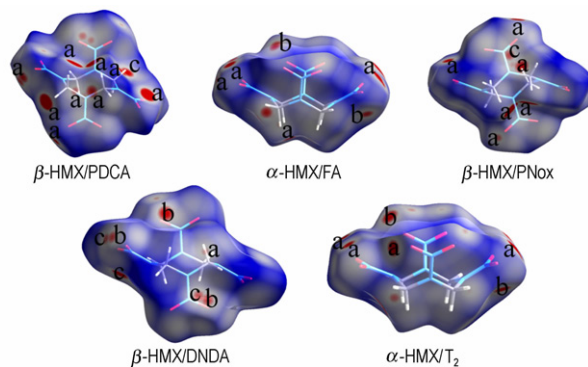


图 8 HMX 共晶中 HMX 分子的 Hirshfeld 面

Fig. 8 Hirshfeld surfaces of HMX molecules in HMX cocrystals

图9是对应 HMX 基共晶中 HMX 分子的二维指纹图,与 3.1 节中六种 CL-20 共晶相比,其“长钉”较短,作用相对要弱一些。 β -HMX/PDCA 和 β -HMX/PNOx 共晶中有较强的 H...H 作用。

图 10 是五种 HMX 共晶中,不同分子间相互作用的相对贡献情况。从图 10 可以看出,五种 HMX 共晶中的 O...H 作用都超过 50%,弱氢键占主导作用。

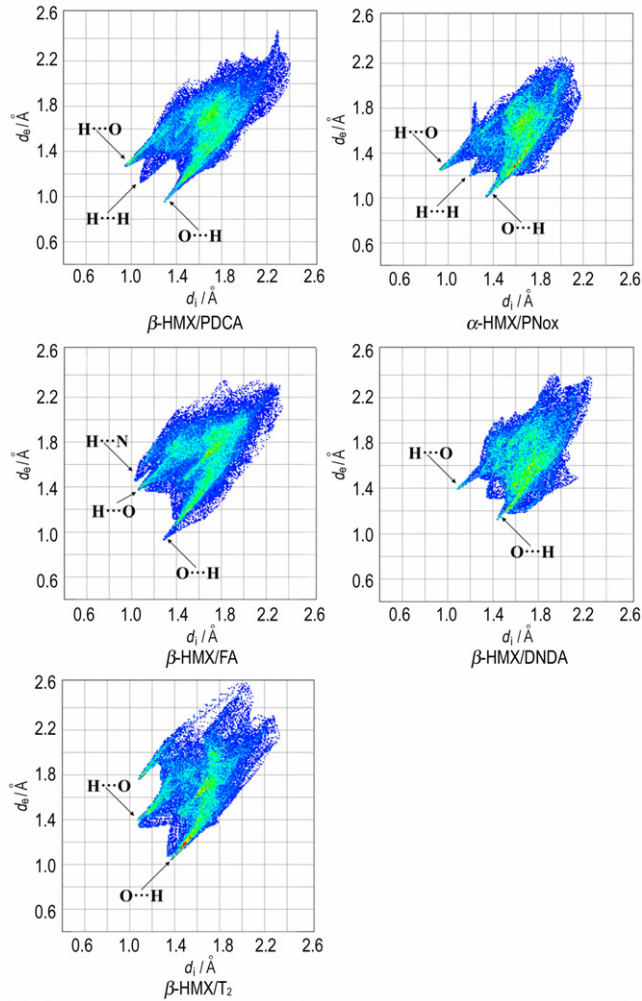


图 9 HMX 共晶中 HMX 分子的指纹图

Fig. 9 Fingerprint plots of HMX molecules in HMX cocrystals

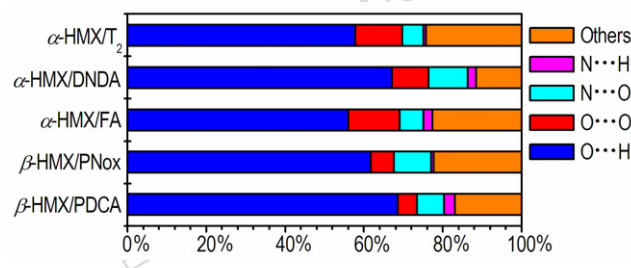


图 10 HMX 共晶中不同分子间相互作用的相对贡献

Fig. 10 The relative contributions of various interactions in HMX cocrystals

3.3 BTF 基共晶

BTF 是一种无氢的零氧平衡炸药,爆轰能量与 HMX 相当,冲击感度与太安相当^[29-30],是一种性能优良的起爆药。然而由于机械感度较高,其使用受到一定的限制。通过共晶技术,将 BTF 和钝感炸药形成共晶,可改善其安全性能。表 3 是目前已经报道的 BTF 共晶的性能。

表 3 BTF 共晶性质^[25]

Table 3 The properties of BTF cocrystals^[25]

BTF cocrystal	density/g · cm ⁻³		CSD code	
	coformer 1	cocrystal		coformer 2
4BTF/4TNA	1.901	1.834	1.773	GEXMIH
4BTF/4MATNB	1.901	1.751	1.643	GEXMON
2BTF/2TNAZ	1.901	1.844	1.84	ZEVNUL
4BTF/4TNB	1.901	1.806	1.676	GEXMED
4BTF/4TNT	1.901	1.747	1.655	GEXMAZ

Note: TNA is 2,4,6-trinitroaniline; MATNB is 1-methyl-amino-2,4,6-tri-nitrobenzene; TNAZ is 1,3,3-Trinitroazetidine; TNB is 1,3,5-trinitrobenzene.

BTF/MATNB 共晶的堆积系数高于两纯组分,而 BTF/TNB 和 BTF/TNAZ 共晶的堆积系数却低于两纯组分,其它 BTF 共晶的堆积系数都介于两纯组分之间,如图 11。

除 BTF/TNAZ 共晶外,其它 BTF 共晶都具有相似的晶体堆积形式:分子层状分布,两组分子层交替分布,每一分子层呈波浪状分布,如图 12。

图 13 是四种 BTF 共晶中 BTF 分子的 Hirshfeld 面,除了 O...O (a),O...H (b),N...O (c) 外,苯环上方都有较强的 C...O (d) 作用;另一强的相互作用集中在 BTF 的氧原子附近。

四种 BTF 共晶中 BTF 分子的二维指纹图如图 14。图 14 中的“长钉”表示 BTF 上的氧原子与邻近组分上氢原子的作用。

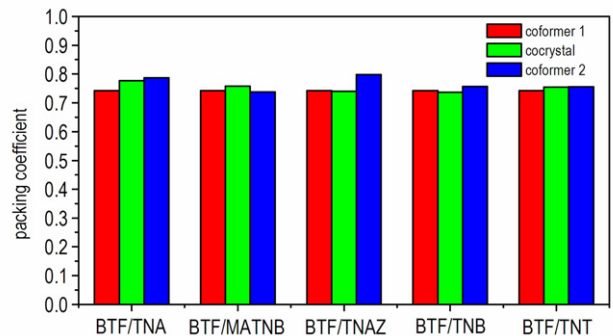


图 11 BTF 共晶及相应纯组分的堆积系数

Fig. 11 Packing coefficients of HMX cocrystals and their pure cofomers

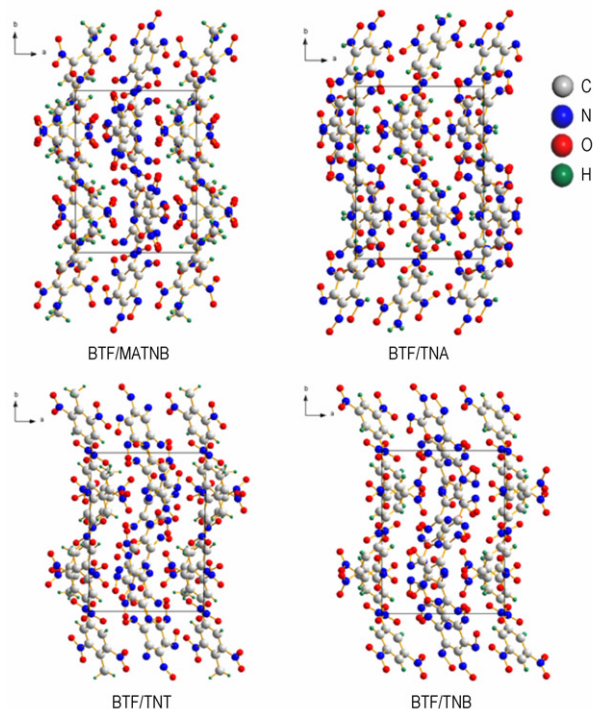


图 12 BTF 共晶堆积形式

Fig. 12 Different packing forms of BTF cocrystals

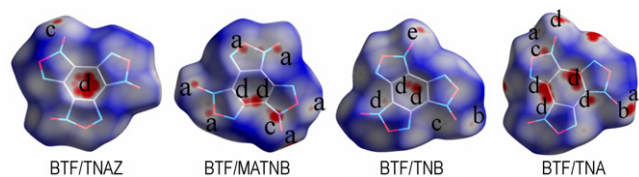


图 13 BTF 共晶中 BTF 分子的 Hirshfeld 面

Fig. 13 Hirshfeld surfaces of BTF molecules in BTF cocrystals

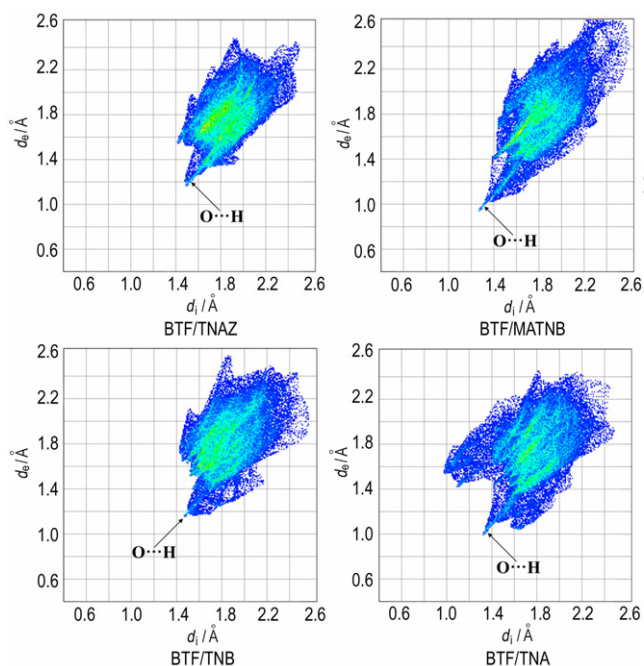


图 14 BTF 共晶中 BTF 分子的指纹图

Fig. 14 Fingerprint plots of BTF molecules in BTF cocrystals

由于氧和氮的作用, BTF 的六圆环呈缺电子 π 体系, 它和组分的硝基容易形成 $n-\pi$ 堆积作用。BTF 共晶中, 分子间相互作用的相对贡献情况如图 15。由于 BTF 没有氢, 所以四种 BTF 共晶中不存在 $H \cdots H$ 作用。由图 15 可见, 与前面两种共晶相比, BTF 共晶中 $O \cdots H$ 作用所占比例较小, 弱氢键不占主导地位。

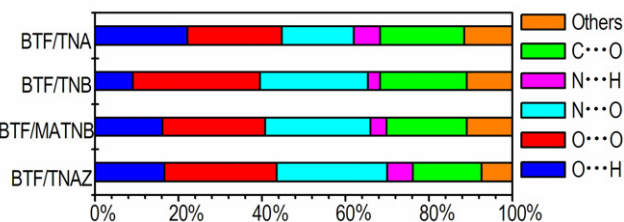


图 15 BTF 共晶中分子间相互作用的相对贡献

Fig. 15 The relative contributions of various interactions in four BTF cocrystals

3.4 TNT 基共晶

由于价格低廉、热稳定性好、感度低、容易成型等特点, TNT 被广泛用于军用弹药和工程爆破中^[31-32]。将其与高能量的炸药共晶化, 可提高体系能量。表 4

表 4 TNT 共晶性质^[25]

Table 4 The properties of TNT cocrystals^[25]

TNT cocrystal	density/g · cm ⁻³		CSD code	
	coformer 1	cocrystal		coformer 2
2TNT/2 BN	1.654	1.661	1.489	URIJAH
2TNT/2Nap	1.654	1.430	1.140	URIHUZ
2TNT/4Ant	1.654	1.449	1.250	URIJEL
TNT/9-BA	1.654	1.614	1.622	URIJIP
4TNT/4Per	1.654	1.464	1.361	URIJUB
2TNT/2TT	1.654	1.632	1.604	URIKAI
8TNT/8DBZ	1.654	1.477	1.376	URIKOW
4TNT/4 α -ABA	1.654	1.506	1.374	URILIR
4TNT/8 α -ABA	1.654	1.444	1.374	URILOX
2TNT/2AA	1.654	1.524	1.409	URILUD
4TNT/8AA	1.654	1.476	1.409	URIMAK
4TNT/4DMB	1.654	1.435	1.207	URILEN
2TNT/2DMDBT	1.654	1.430	1.300	URIKUC
4TNT/4PA	1.654	1.496	1.353	URIKIQ
2TNT/2T ₂	1.654	1.604	1.367	URIKEM
4TNT/4PDA	1.654	1.509	1.031	URILAJ
4TNT/4Phe	1.654	1.422	1.210	URIJOV
4TNT/4TNB	1.654	1.640	1.676	NIBJUF

Note: BN is bromonaphthalene; Nap is naphthalene; Ant is anthracene; BA is bromoanthracene; Per is perylene; TT is tetrathiafulvalene; DBZ is dibenzothiophene; ABA is aminobenzoic acid; AA is anthranilic acid; DMB is 1,4-dimethoxybenzene; DMDBT is 4,6-dimethyldibenzothiophene; PA is phenothiazine; PDA is 1,2-phenylenediamine; Phe is phenanthrene.

是已报道的 TNT 共晶的性质, 由表 4 中可以看出只有 TNT/TNB 共晶的密度低于两纯组分, 其它共晶的密度都介于两纯组分之间。

图 16 是 TNT 共晶和对应的纯组分的堆积系数。由图 16 可以看出 TNT/DBZ 和 TNT/TNB 共晶的堆积系数低于相应的两纯组分, 而 TNT/PA 共晶的堆积系数高于两纯组分, 其它共晶的堆积系数介于纯组分之间。

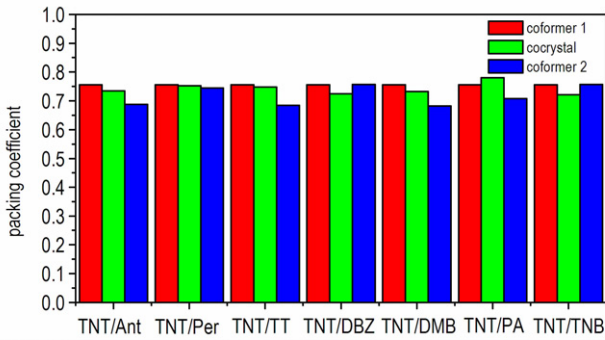


图 16 共晶及相应纯组分的堆积系数

Fig. 16 Packing coefficients of TNT cocrystals and their pure coformers

由于硝基的强极化作用, TNT 形成一个缺电子的 π 体系。它与组分富电的苯环形成 π - π 堆积作用, 这种作用将影响晶体中分子的堆积情况。TNT 分子在纯组分晶体中均呈现“人”字型交叉排列, 即边缘一面排列^[33-35], 如图 17a 所示, 形成共晶后, 则呈现面一面排列, 即形成标准的 π - π 堆积, 如图 17b 所示。

图 18 是 15 种 TNT 共晶非对称单元中 TNT 分子的 Hirshfeld 面, 大部分强作用位点集中在端面的氧原子和氢原子附近。除了 $O\cdots H$ (a), $O\cdots O$ (b), $N\cdots O$ (c), $C\cdots O$ (d) 外, 一些 TNT 基共晶中 TNT 分子的苯环上方存在较强的 $C\cdots C$ (e) 作用。

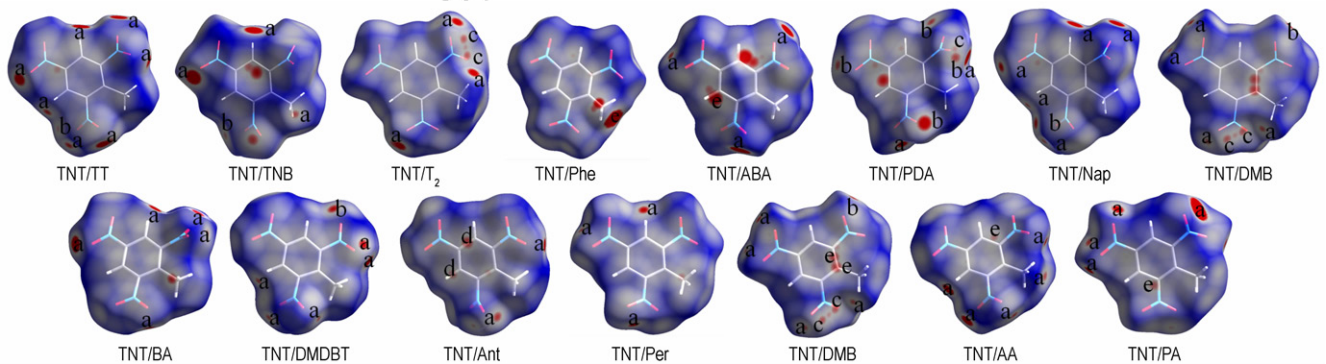


图 18 TNT 共晶中 TNT 分子的 Hirshfeld 面

Fig. 18 Hirshfeld surfaces of TNT molecules in TNT cocrystals

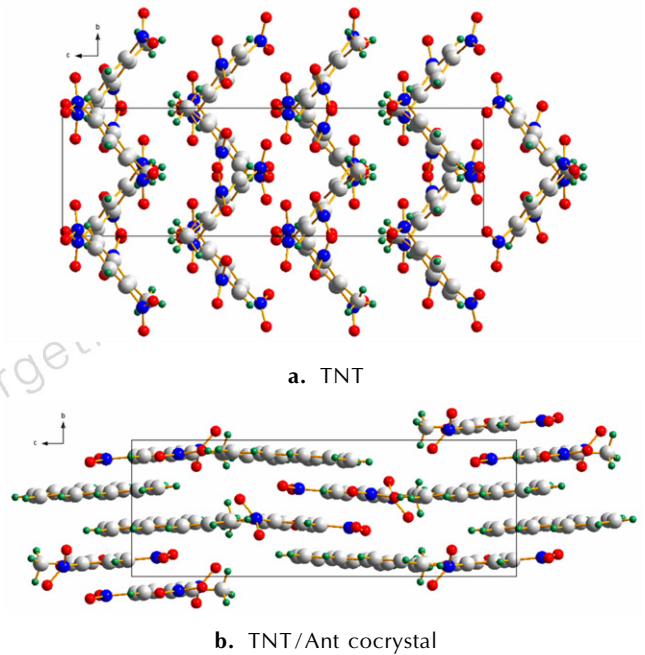


图 17 TNT 和 TNT/Ant 共晶的晶体堆积

Fig. 17 Different packing forms of TNT and TNT/Ant cocrystal

大部分的 TNT 基共晶都存在较强的 $O\cdots H$ 作用, 如图 19。TNT/TNB 共晶中, $C\cdots O$ 作用占 19.7%, 表明 n - π 堆积作用在该共晶中占有较为重要的作用。PDA 分子氨基上的氢与相邻 TNT 苯环上的氢, DMB 分子甲氧基上的氢与相邻 DMB 苯环上的氢能形成较强的 $H\cdots H$ 作用。

π - π 堆积作用在 TNT 共晶的形成中占主导作用, 在 TNT/PDA、TNT/ABA 和 TNT/PA 共晶中, 氨基-硝基作用是最强相互作用之一, 图 20 是 15 种 TNT 共晶中不同分子间相互作用的相对贡献情况。由图 20 可以看出: 与前面讨论的共晶不同, TNT 共晶中存在着较大比例的 $C\cdots C$ 作用, 说明该共晶体系中有明显的 π - π 作用。

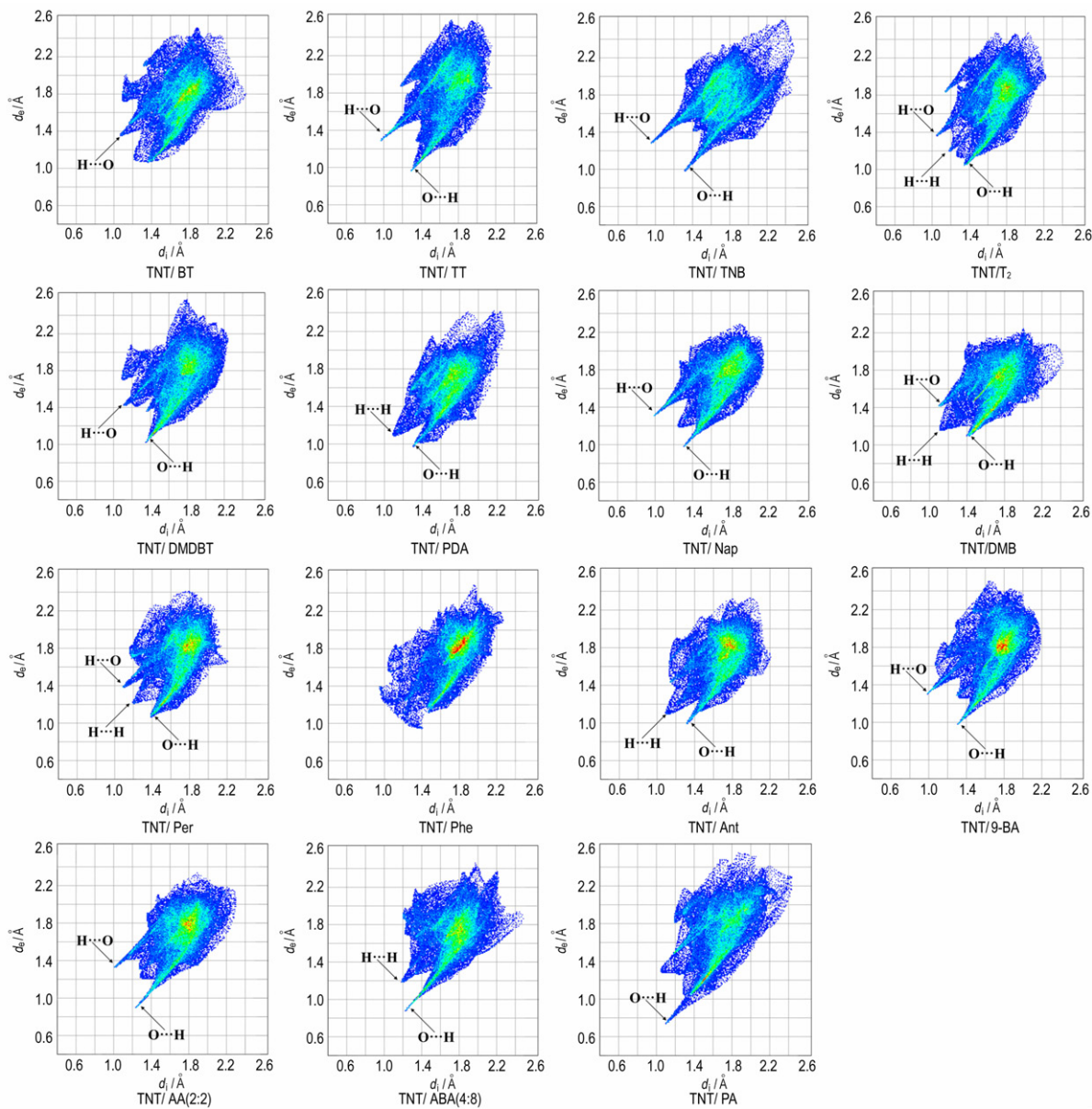


图 19 TNT 共晶中 TNT 分子的指纹图

Fig. 19 Fingerprint plots of TNT molecules in TNT cocrystals

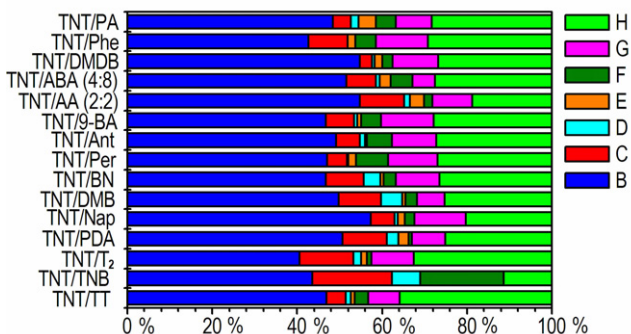


图 20 TNT 共晶中分子间相互作用的相对贡献

Fig. 20 The relative contributions of various interactions in TNT cocrystals

4 结论

从堆积系数、Hirshfeld 面及分子间相互作用的贡献的角度探讨了目前已合成的含能共晶的堆积结构,获得的主要结论如下:

(1) 含能共晶的密度并不总是处于两纯组分之间,如 TNT/BN、TNT/9-BA、TNT/TNB; 同样,绝大多数情况下,含能共晶的堆积系数处于两种组分的堆积系数之间。但也有例外的情况,如 CL-20/DO、HMX/DNDA、BTF/TNB、BTF/MATNB、BTF/TNAZ、TNT/PA、TNT/DBZ、

TNT/TNB。

(2) 不同共晶结构中, 相同主体分子的相关的分子间作用的大小和方向不同, 表明共晶导致主体分子的环境发生变化。

(3) 在已发现的含能共晶中, $O\cdots H$ 和 $O\cdots O$ 作用是晶体稳定的主导作用, 其次还有 $O\cdots N$ 和 $O\cdots C$ 作用。

(4) 与 CL-20 基共晶和 HMX 基共晶相比, BTF 和 TNT 基共晶中 π 堆积作用明显。

参考文献:

- [1] Antoine E D M van der Heijden, Bouma R H B, Albert C van der Steen. Physicochemical parameters of nitramines influencing shock sensitivity [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(5): 304–313.
- [2] 孙杰, 黄辉, 张勇, 等. TATB 原位包覆 HMX 的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 331–332.
SUN Jie, HUANG Hui, ZHANG Yong, et al. In-situ coating of TATB on HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 331–332.
- [3] Kröber H, Teipel U. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 33–36.
- [4] Lara O F, Espinosa P G. Cocrystals definitions[J]. *Supramolecular Chemistry*, 2007, 19(8): 553–557.
- [5] SHAN N, Zaworotko M J. The role of cocrystals in pharmaceutical[J]. *Drug Discovery Today*, 2008, 13: 110–117.
- [6] Bond D A. What is a co-crystal[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2007, 9: 833–834.
- [7] Wöhler F. Untersuchungen über das chinon[J]. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1844, 51(2): 145–163.
- [8] Babu N, Nangia A. Solubility advantage of amorphous drugs and pharmaceutical cocrystals[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(7): 2662–2679.
- [9] Good D J, Rodríguez H N. Solubility advantage of pharmaceutical cocrystals[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(5): 2252–2264.
- [10] André V, Teresa D M. Novel Challenges in Crystal Engineering: Polymorphs and new crystal forms of active pharmaceutical ingredients[M]. Annamalal Chandrasekaran. *Current Trends in X-Ray Crystallography*. Rijeka; InTech Press, 2011: 69–94.
- [11] Bolton O, Magtzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energy cocrystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960–8963.
- [12] Landenberger K B, Magtzger A J. Cocrystal engineering of prototype energetic material: supermolecular chemistry of 2,4,6-trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341–5347.
- [13] Landenberger K B, Magtzger A J. 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazacyclooctane (HMX) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3603–3609.
- [14] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with gold sensitivity: a 2:1 cocrystal of CL-20; HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [15] Millar D A, Maynard-Casely H E, Allan D R, et al. Crystal engineering of energetic materials: cocrystals of CL-20 [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 14(10): 3742–3749.
- [16] GUO C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Study on novel energetic cocrystal of TNT/TNB [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(3): 1351–1357.
- [17] 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(2): 5155–5158.
- [18] Sabine S M M, Samuel M, Philippe G, et al. Host-Guest inclusion compound from nitramine crystals exposed to condensed carbon dioxide [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(45): 13473–13478.
- [19] ZHANG H B, Guo C Y, Wang Y C, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(2): 679–687.
- [20] Mckinnon J J, Mitchell A S, Spackman M A. Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals [J]. *Chemistry-A European Journal*, 1998, 4(11): 2136–2141.
- [21] Mckinnon J J, Jayatilaka D, Spackman M A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces[J]. *Chemical Communications*, 2007, 37: 3814–3816.
- [22] Spackman M A, Mckinnon J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2002, 4(66): 378–392.
- [23] Wolff S K, Grimwood D J, Mckinnon J J, et al. Crystal Explorer 3.0, University of Western Australia [CP], Perth, Australia, 2009.
- [24] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *The Journals of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.
- [25] ZHANG C Y, Cao Y F, Li H Z, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal I: evaluation of the power and the safety of observed energetic cocrystals[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2013, 15(19): 4003–4014.
- [26] Field J E. Hot spot ignition mechanisms for explosives [J]. *Account of Chemical Research*, 1992, 25(11): 489–496.
- [27] Ringer A L, Sherrill C D. First principles computation of lattice energies of organic solids: the benzene crystal [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2008, 14(8): 2542–2547.
- [28] McCrone W C. Crystallographic data. 36. cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) [J]. *Analytical Chemistry*, 1950, 22(9): 1225–1226.
- [29] Bailey A S, Case J R. 4, 6-Dinitrobenzofuroxan, nitrobenzodifuroxan and benzotrifuroxan: a new series of complex-forming reagents for aromatic hydrocarbons [J]. *Tetrahedron*, 1985, 3(2): 113–131.
- [30] JU X H, Xiao H M, Chen L T. Periodic DFT approach to benzotrifuroxan crystal [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2004, 102(2): 224–229.
- [32] ZHANG N B, Yu B W, Qin R F, et al. Synthesis of (³H-methyl) trinitrotoluene and ITS application to toxicological study [J]. *Nuclear Science and Techniques*, 1991, 2(1): 61–64.
- [33] 陈芳, 张红, 王建龙, 等. 高温下 2, 4, 6- trinitrotoluene (TNT) 热分解动力学模拟 [J]. 四川大学学报 (自然科学版), 2014, 51(3): 541–544.
CHEN Fang, ZHANG Hong, WANG Jian-long, et al. Molecular dynamics simulation on the thermal decomposition behavior of 2,4, 6-trinitrotoluene (TNT) under high temperature [J]. *Journal*

- nal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2014, 51 (3): 541-544.
- [33] Hunter C A, Sanders J K M. The nature of π - π interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112 (14): 5525-5534.
- [34] Hunter C A, Singh J, Thornton J M. π - π interaction: the geometry and energetics of phenylalanine-phenylalanine interactions in proteins[J]. *Journal of Molecular Biology*, 1991, 218(4): 837-846.
- [35] Vrcelj R M, Sherwood J N, Kennedy A R, et al. Polymorphism in 2, 4, 6 trinitrotoluene[J]. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3 (6): 1027-1032.

Theoretical Research on Packing Structures of Energetic Cocrystals

ZHANG An-bang^{1,2}, CAO Yao-feng², MA Yu², ZHU Yuan-qiang¹, ZHANG Chao-yang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

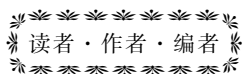
Abstract: Packing structures of the reported CL-20, HMX, BTF and TNT cocrystals were studied by Hirshfeld surface and fingerprint plot from densities, packing coefficients and molecular interaction contributions. Results show that the packing coefficients of most energetic cocrystals are between their conformers. Energetic molecules in different energetic cocrystals possess different intermolecular interactions with neighboring molecules. The total percentage of O...H and O...O in CL-20 cocrystals are more than 70%, indicating the two interactions making cocrystals stable. O...H in HMX cocrystals plays a dominant role with the amount of more than 50%. C...O and C...C in BTF cocrystals and TNT cocrystals are more than that in CL-20 cocrystals and HMX cocrystals, which proves π packing is obvious in BTF cocrystals and TNT cocrystals.

Key words: energetic cocrystal; packing coefficient; Hirshfeld surface; fingerprint plot

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.09.004



《含能材料》固体推进剂专栏征稿

高能量、低特征信号、低易损、低成本、低污染、灵活能量管理和高可靠性成为当前固体推进剂面临的紧迫课题,为促进其研究,本刊将于2015年开设推进剂研究专栏,以专题报道固体推进剂研究的最新研究进展。欢迎广大学者投稿,来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部

更正

因本人疏忽,发表在《含能材料》2015年第8期《含5-氨基四唑硝酸盐推进剂的能量特性》一文中,误将第一作者杜旭杰所属单位写成“湖北航天飞行器研究所”,第一作者杜旭杰所属单位名称应为“湖北航天技术研究院总体设计所”。

特此更正,对读者带来的不便深表歉意!

湖北航天技术研究院总体设计所 杜旭杰