

文章编号: 1006-9941(2018)06-0545-04

ADN/18C6 共晶制备与表征

王灏静^{1,2}, 马媛¹, 李洪珍², 于雁武¹, 杨宗伟²

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 采用溶剂挥发法制备出二硝酰胺铵(ADN)/18-冠醚-6(18C6)共晶,通过X射线单晶衍射(SXRD)确定其晶体结构,并采用增重法测试共晶的吸湿性。结果表明,该共晶体属于单斜晶系,空间群为 C_2/c ,晶胞参数为: $a=23.935(3)\text{ \AA}$, $b=8.6327(11)\text{ \AA}$, $c=20.324(3)\text{ \AA}$; $\beta=112.874(3)^\circ$, $Z=8$ 。该共晶主要依靠 $N-H\cdots O$ 型中强氢键作用形成。ADN/18C6共晶结构的形成使ADN的吸湿率从18%降低至1.2%。

关键词: 二硝酰胺铵(ADN)/18-冠醚-6(18C6)共晶; 制备; 表征; 吸湿性

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.013

1 引言

共晶是两种或两种以上的分子通过分子间非共价键作用结合而形成的固定化学计量比的新晶体^[1-5]。由于能够实现在分子水平上有效克服现有含能材料缺陷,且赋予新含能材料优质性能,因此共晶技术已经成为构筑新型含能材料并改善其性能的一种新方法^[2-4]。目前,共晶已有效调控了炸药理化、安全和爆轰性能,如密度、熔点、分解温度、感度、爆速和爆压等性能^[6-10]。二硝酰胺铵(ADN)是一种高密度,不含卤素的高能新型氧化剂^[11-12],可以用其取代推进剂中的高氯酸铵(AP)和硝酸铵(AN)^[13-14]。但是ADN的吸湿性严重限制了其在含能材料领域中的广泛应用^[15]。因此,为了降低ADN的强吸湿性,利用共晶技术从分子层面对其进行改性,可望突破ADN在贮存以及使用中的苛刻要求,并为含能铵盐吸湿性改性提供一种新的方法。

为此,本研究采用溶剂挥发法制备ADN/18-冠醚-6(18C6)共晶,通过X射线单晶衍射仪(SXRD)确定其晶体结构,并表征了共晶的吸湿性。

收稿日期: 2018-03-07; 修回日期: 2018-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(11402236)

作者简介: 王灏静(1991-),男,硕士研究生,主要从事含能材料晶体的制备与改性研究。e-mail: jing_love_yan@163.com

通信联系人: 于雁武(1977-),男,副教授,主要从事新型含能材料的合成、制备及应用研究。e-mail: yyw7711@sina.com

杨宗伟(1982-),男,副研究员,主要从事含能材料晶体改性研究。

e-mail: yzw_019@163.com

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

ADN,99%,参照文献[12]合成;18C6,99%,分析纯,武汉赛沃尔化工有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市化学试剂厂。

荷兰ENRAFNON US CAD 4型四圆单晶X射线衍射仪;梅特勒-托利多AL204分析天平。

2.2 共晶制备过程

将264 mg 18C6与124 mg ADN溶解于50 mL无水乙醇,过滤后取25 mL溶液放置于30℃恒温培养箱,缓慢挥发,大约5天溶液中析出无色棒状晶体。

2.3 吸湿性测定

将一定量完全干燥的ADN,ADN/18C6晶体分别放置于广口观测瓶中,完全暴露在温度为30℃,相对湿度为80%的空气中,12 h后测量增重量,记录实验前后ADN与ADN/18C6晶体的状态。吸湿率通过以下公式计算:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中, m_1 为初始质量,g; m_2 为吸湿后质量,g。

3 结果与讨论

3.1 共晶晶体结构

选取尺寸为0.22 mm×0.17 mm×0.13 mm的晶体进行单晶衍射分析,其晶体结构详细参数见表1。

该晶体参数已被剑桥晶体结构数据中心保存 (CCDC No. 1560930)。

表 1 ADN/18C6 晶体结构数据

Table 1 Crystallographic data for ADN/18C6

structure parameter	ADN/18C6
formula	$C_{12}H_{26}N_4O_{10}$
temperature/K	293
stoichiometry	1 : 1
crystal system	monoclinic
space group	C_2/c
$a/\text{\AA}$	23.935 (3)
$b/\text{\AA}$	8.6327 (11)
$c/\text{\AA}$	20.324 (3)
$\alpha/(\text{^\circ})$	90
$\beta/(\text{^\circ})$	112.874 (3)
$\gamma/(\text{^\circ})$	90
$V/\text{\AA}^3$	3869.3 (8)
Z	8
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.333
$F(000)$	1664
GOF	1.041
$R_1, wR_2(I \geq 2\sigma(I))$	0.0615, 0.1737
$R_1, wR_2(\text{all data})$	0.0944, 0.1983

ADN/18C6 共晶单晶衍射结构见图 1, 由图 1 可知该共晶的结合比为 1 : 1。共晶的三维晶胞 3D 堆积图见图 2, 由图 2 可知该共晶通过氢键作用连接。共晶分子间具体相互作用见图 3。由图 3 可知, ADN 分子中 NH_4^+ 中的 H 原子与冠醚环的 O 原子间形成 N—H...O 型的中强氢键(图 3a)、以及 $N(NO_2)_2^-$ 中的 O 原子与冠醚环上的 H 之间形成 C—H...O 型的弱氢键作用(图 3b)。这些相互作用力使得 ADN 与 18C6 形成 3D 网状结构, 并有序无限延伸, 最终堆积形成 ADN/18C6 共晶。

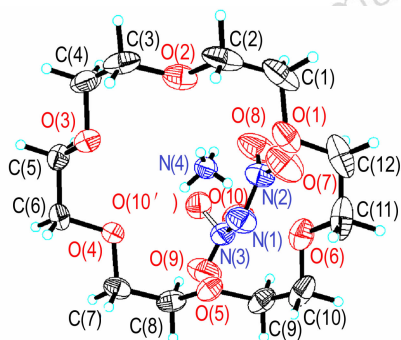


图 1 ADN/18C6 共晶的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of ADN/18C6 cocrystal

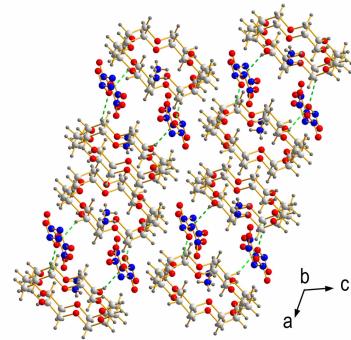
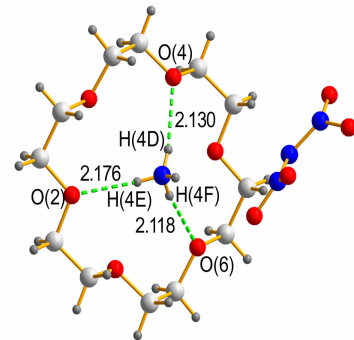
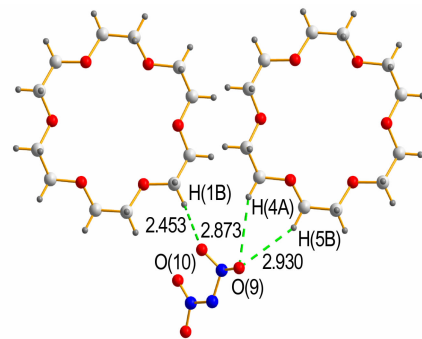


图 2 ADN/18C6 共晶的三维晶胞 3D 堆积图

Fig. 2 3D packing of ADN/18C6 cocrystal in the crystal lattice



a. medium strong N—H...O hydrogen bonds



b. weak C—H...O hydrogen bonds

图 3 ADN/18C6 共晶分子间氢键作用(Å)

Fig. 3 The intermolecular hydrogen bond interactions of ADN/18C6 cocrystal (Å)

3.2 共晶吸湿性

图 4 为 ADN/18C6 共晶与原料 ADN 吸湿前后的状态, 由图 4 可知, 12 h 后 ADN 吸湿最终完全溶化形成 ADN 水溶液, 而共晶晶体表面完整, 未发生结块现象, 仍能保持其初始状态。采用增重法测试共晶的吸湿性能, 绘制吸湿率曲线见图 5, 由图 5 可知共晶的吸湿率仅为 1.2%, 而 ADN 吸湿率高达 18%。这表明, 通过共结结构的形成, 大幅度降低了 ADN 吸湿性, 这可能是因为共晶分子中铵根离子与冠醚环之间

形成多种中强氢键作用,阻止空气中水分子与铵根离子结合,从本质上降低了 ADN 与水分子结合的概率,从而导致共晶吸湿性大幅降低。

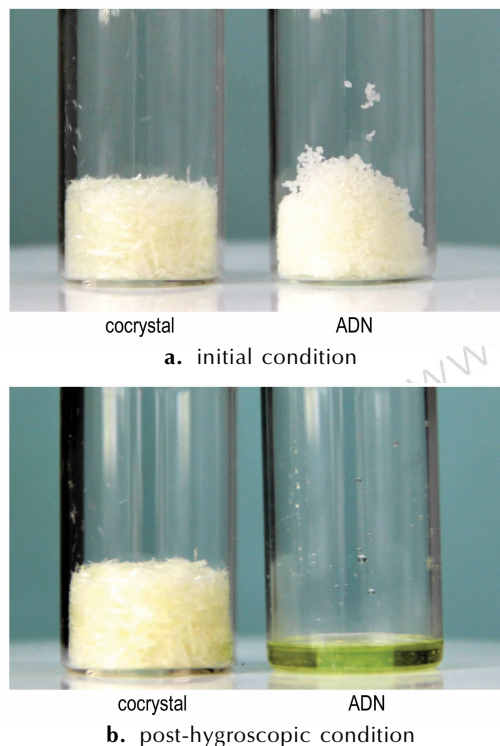


图 4 ADN/18C6 共晶及纯 ADN 吸湿前后的状态

Fig. 4 Status of ADN/18C6 cocystal and pure ADN before and after hygroscopic test

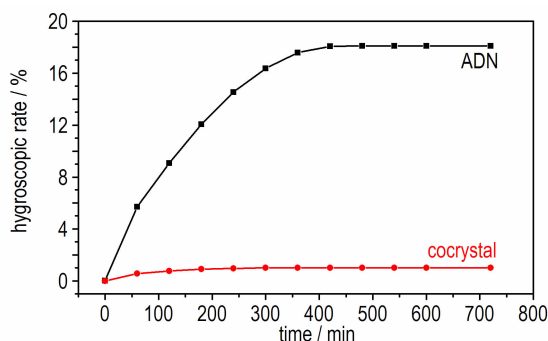


图 5 共晶与 ADN 吸湿率曲线

Fig. 5 Hygroscopic rate curves for the cocystal and ADN

4 结论

(1) 采用溶剂挥发法制备获得 ADN/18C6 共晶,该共晶以摩尔比为 1 : 1 结合形成,属于单斜晶系, C_2/c 空间群。共晶的形成主要是 NH_4^+ 与 18C6 之间形成中等强度氢键,且键长均小于 2.2 \AA 。

(2) ADN 共晶结构的形成,有效阻止了空气中水

分子与铵根离子结合,降低了 ADN 与水分子结合概率,从本质上降低 ADN 吸湿性(ADN 的吸湿率 18%,而 ADN/18C6 共晶吸湿率仅为 1.2%)。这表明,共晶可能是含能铵盐降低吸湿性的有效途径。

参考文献:

- [1] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960–8963.
- [2] Wang Y P, Yang Z W, Li H Z, et al. A novel cocystal explosive of HNIW with good comprehensive properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590–596.
- [3] Landenberger K B, Matzger A J. Cocystals of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazacyclooctane (HMX) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12: 3603–3609.
- [4] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2 : 1 cocystal of CL-20: HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [5] 杨宗伟, 黄辉, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备与理论性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 256–257.
YANG Zong-wei, HUANG Hui, LI Hong-zhen, et al. Preparation and theoretical properties of CL-20/TNT cocystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 256–257.
- [6] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and properties of a novel energetic—energetic cocystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155–5158.
- [7] Anderson S R, Dubé P, Krawiec M, et al. Promising CL-20-based energetic material by cocrystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 783–788.
- [8] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Energetic-energetic cocystals of diacetone diperoxide (DADP): dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 5074–5079.
- [9] Jonathan C. Bennion, Mcbain A, Son S F, et al. Design and synthesis of a series of nitrogen-rich energetic cocystals of 5,5'-dinitro-2H,2H'-3,3'-bi-1,2,4-triazole (DNBT) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(5): 2545–2549.
- [10] 马媛, 黄琪, 李洪珍, 等. TNT/TNCB 共晶炸药的制备及表征[J]. *含能材料*, 2017, 25(1): 86–88.
MA Yuan, HUANG Qi, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of TNT/TNCB cocystal explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 86–88.
- [11] Löbbecke S, Krause H H, Pfeil A. The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition[J]. *Solid State Ionics*, 1997, s101–103(11): 945–951.
- [12] Östmark H, Bemm U, Langlet A, et al. The properties of ammonium dinitramide (ADN): Part 1, basic properties and spectroscopic data[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 18(2–3): 123–138.
- [13] 钟一鹏, 胡雅达, 江宏志. 国外炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990: 101–107.
- [14] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 320–323.
OU Yu-xiang, Explosive[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology press, 2014: 320–323.
- [15] Wang F, Liu H, Gong X D. A theoretical study on the structure and hygroscopicity of ammonium dinitramide [J]. *Structural Chemistry*, 2013, 24(5): 1537–1543.

Preparation and Characterization of ADN/18C6 Cocrystal

WANG Hao-jing^{1,2}, MA Yuan¹, LI Hong-zhen², YU Yan-wu¹, YANG Zong-wei²

(1. College of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institution of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The cocrystal of ammonium dinitramide(ADN)/18-crown-6(18C6) was prepared by solvent evaporation method, and its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction(SXRD). The hygroscopicity of cocrystal was measured by weight gain method. Results show that the cocrystal belongs to monoclinic system, the space group is C_2/c with the unit cell parameters of $a=23.935(3) \text{ \AA}$, $b=8.6327(11) \text{ \AA}$, $c=20.324(3) \text{ \AA}$, $\beta=112.874(3)^\circ$, $Z=8$. The formation of the cocrystal mainly depends on medium strong N—H \cdots O hydrogen bonds action. The formation of ADN/18C6 cocrystal structure makes the moisture absorption rate of AND reduce from 18% to 1.2%.

Key words: ammonium dinitramide(ADN)/18-crown-6(18C6) cocrystal; preparation; characterization; hygroscopicity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.013