

文章编号:1006-9941(2020)09-0889-13

含能晶体中分子间相互作用的特点及其启示

张朝阳

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 分子是含能晶体“大厦”中的“砖”,分子间相互作用就是这些“砖”间的“粘合剂”。因此,分子间相互作用是认知与设计含能晶体的出发点和基础。本文评述了含能晶体中分子间氢键、卤键和 π - π 堆积作用及其对分子堆积模式、撞击感度与热安定性的影响。含能晶体中分子间相互作用通常表现出的特点和启示如下:(1)低感高能晶体有比高感高能晶体更强的氢键作用;(2)面-面 π - π 堆积是最有效的造就低撞击感度的分子堆积模式;(3)增强分子间相互作用及其各向异性是一项重要的改善撞击感度的晶体工程策略;(4)一味地增强分子间氢键可能导致晶体的热安定性变差。此外,分子间相互作用的准确描述与热力作用下的演化规律是今后研究的重点。

关键词: 含能晶体;分子间相互作用;撞击感度;热安定性。

中图分类号:

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020142

1 引言

分子间相互作用,从物理上讲,包括 van de Waals 作用力和静电作用力(库仑力);而化学上,它又被区分为氢键(HB)、卤键、 π - π 堆积、 σ - π 、 ρ - π 等相互作用,这种区分主要是视具体的化学组成和结构而定的,常常无法严格描述其大小。如同一条条网线,分子间相互作用将含能分子或离子约束在固定的晶格里,它是形成含能晶体的原动力。因此,研究分子间的相互作用对认知含能晶体中分子或离子的堆积结构与这些堆积结构对含能材料(EM)性能的影响规律具有重要意义,这些认知将是EM设计的理论基础。

目前,除传统的CHNO分子外,聚合氮^[1]、全氮离子^[2-3]、含能离子盐^[4-5]、含能金属框架(MOF)^[6]、含能共晶^[7]、含能钙钛矿^[8]、高张力键能释放材料^[9]及多种形式的复合体系^[10]纷纷被制备出来,其中大部分体系常具有区别于传统CHNO化合物的新组成与新结构。尽管如此,实际得到应用的EM主流上仍然是由中性

CHNO分子构成的含能分子晶体,而分子间相互作用主要出现在这类晶体中。同时,目前大量出现了的含能离子盐,其大部分组成为有机离子,离子化程度远低于典型的无机离子,离子键作用并不突出,离子间的相互作用也可以用分子间相互作用的原理去很好地理解。

低感高能材料是EM研究的一个重要方向,如何设计并合成低感高能化合物是获得这类材料的关键。显然,从已有含能化合物中认知分子间相互作用特点及其共同宏观性能(如感度)间关系是获得相关设计原理或准则的基础。因此,本文将总结含能分子晶体与含能离子晶体(不包括无机离子盐体系)中分子间相互作用的特点,分子间相互作用对堆积结构、撞击感度和热安定性的影响规律,以及低(降)感高能晶体分子间相互作用对设计的启示,以期提供一个对含能晶体中分子间相互作用的较全面的认知,并有助于理解和设计低感高能化合物。

2 含能晶体中分子间相互作用的特点

目前尚无低感高能化合物的明确定义。先前我们考虑到TNT和RDX是现代EM中里程碑式的代表,定义能量(爆速)高于RDX、撞击感度低于TNT的化合物为低感高能化合物^[11]。符合此定义的化合物非常有限,仅有如FOX-7、NTO和LLM-105及部分含能离子

收稿日期:2020-06-15;修回日期:2020-06-21

网络出版日期:2020-07-16

基金项目:国家自然科学基金(21875227;21673210)

作者简介: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

引用本文:张朝阳.含能晶体中分子间相互作用的特点及其启示[J].含能材料,2020,28(9):889-901.

ZHANG Chao-yang. Characteristics and Enlightenment from the Intermolecular Interactions in Energetic Crystals[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):889-901.

盐。鉴于此,本文以TNT界定低感高能化合物,即,爆速高于TNT、撞感低于TNT的化合物。这样,所涉及的体系将大大增加,有利于提供更多的物质结构信息。此外,有些化合物或晶体,经过共晶或成盐后,其撞感下降,我们称之为降感了的晶体。显然,这也是一种创制低感高能晶体重要策略,有必要讨论之。当然,为了与低感高能晶体形成对比,讨论高感高能晶体中分子间相互作用也是必要的。

2.1 分子间氢键

含能分子和离子中常常存在H原子,这为分子间HB的存在奠定了元素条件。最近Ma等系统研究了传统单质CHON EM中的分子间氢键作用,包括11种低感高能化合物TATB、NQ、DAAzF、DAAF、DATB、DNBP、NTO、TNA、 α -FOX-7、LLM-105与TNB和10

种敏感EM ONDO、PETN、TNAZ、RDX、 β -HMX、BCHMX、 ϵ -CL-20、BTF、HNB和ONC^[12-13],随后,Bu等^[14]又对EM中的氢键作用进行了综述。分析表明,分子间HB存在于所有11种低感高能晶体中和大部分含H高感高能晶体中,只有TNAZ中不存在分子间HB,这也是导致其熔点较低的原因。如图1所示,存在于低感高能晶体中的分子间HB总体上强于高感晶体,表现出更短的HB键长(d)、更高的平均键能(E_{HB})和总键能(ΣE_{HB})。低感高能晶体中更强的HB可归结于其更强的HB给体N—H,相对于高感晶体中的CH。一般而言,传统的由中性分子组成的含能晶体,其分子间HB分布常常比较丰富(个数密度大),但按照Jeffrey对HB强弱的分类原则^[15],单个分子间HB归属于弱氢键,即使在低感高能晶体中也是如此。

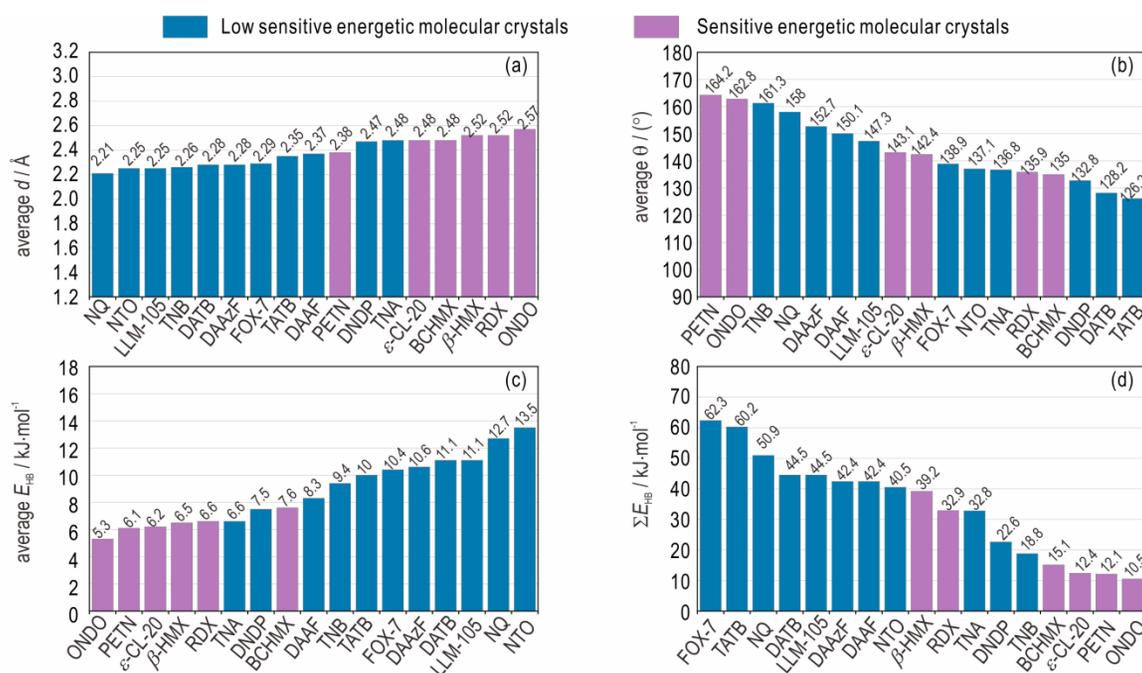


图1 传统的单组分含能分子晶体中分子间HB的几何与能量

Fig.1 Geometry and energy of intermolecular HBs in traditional single-component energetic molecular crystals

相同结论也可以从含能分子共晶中得到。如图2所示,大部分CL-20基共晶中存在较丰富的分子间HB,当然,这些氢键单个上是比较弱的;同时,相比于 ϵ -CL-20,大部分共晶中的分子间HB增强(O...H接触布居数增加),这表明分子间HB的增强可能是这些共晶形成的驱动力^[16]。与单组分的含能晶体相比,含能分子共晶中分子间相互作用类型及强度并未发生改变,HB强度变化不大,因此,熵增加被认为是共晶形成的最主要的热力学因素^[17]。此外,CL-20基共晶中分子间HB的增强,也将是其撞感较CL-20纯组分下降的原因,因为

分子的解离发生在分子间相互作用消失之后,而增强分子间相互作用将在一定程度上延缓分子分解。

此外,Meng等^[18]还研究了含能离子盐中的分子间HB,重点关注了羟胺(HA)离子盐。如图3所示,含能离子盐中分子间HB一般显著强于传统含能分子晶体。含能离子盐中的阳离子,如 HA^+ 、 NH_4^+ 、 $N_2H_5^+$ 、 G^+ 、 AG^+ 、 DAG^+ 和 TAG^+ ,通常为强HB给体,它们中的大部分同时也是强HB受体;此外,含能离子盐中分子间HB属于典型的离子型HB,而含能分子晶体的HB为分子型的。这些原因导致含能离子盐中分子间HB

强度大大提高,如图3中更短的 d ,更大的 E_{HB} 和 ΣE_{HB} 。强分子间HB将导致含能离子盐可能有高的堆积系数(PC)^[18]和低撞击感度。

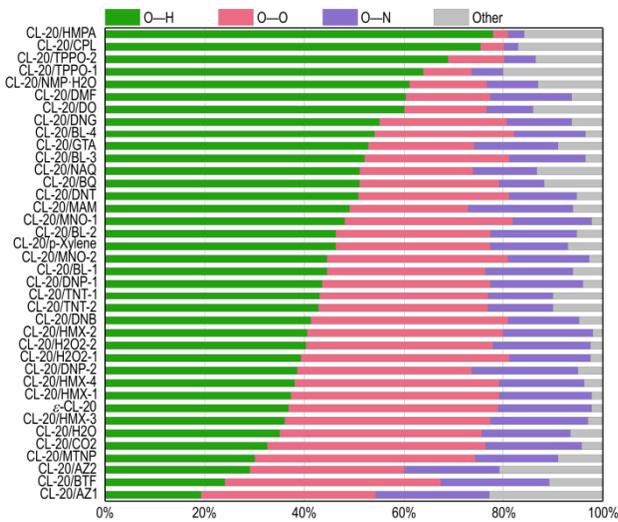


图2 CL-20基共晶中以CL-20为目标对象的分子间原子间接触布居数

Fig.2 Populations of close intermolecular interatomic contacts of the CL-20 molecules in CL-20-based cocrystals

2.2 π - π 堆积

π - π 堆积主要是针对含有 π 键的分子或离子体系而言的,特别是含有大 π 键的体系。由于组成EM的许多分子为大 π 键分子,这是 π - π 堆积的分子基础。

由于大 π 键分子中的电子离域效应,分子的稳定性增加,有助于相应EM的低感度;因此,大 π 键分子常常出现于低感含能晶体中。如图4所示,大 π 键分子中常含有H,但未必一定如此,例如无H分子BTF、TASH和TAT也有大 π 键。

π - π 堆积模式可分为如图5所示的四种类型^[12]。越来越多的例子表明,堆积模式对EM的撞击感度可产生巨大的影响,这将在后面讨论。根据晶体中是否有分子间HB的存在,可将之分为HB协助的和无HB的 π - π 堆积。图6示出了一些典型含能晶体中HB协助的面-面 π - π 堆积,层内的分子间HB支撑了这些层的稳定性;但未发现显著的层间HB的存在。这些特点有利于滑移时保持层的完整性。因此,这些相互作用单元如HB供体、HB受体和它们间的作用方式必须在面-面 π - π 堆积设计中认真考虑。如上所述,在传统CHON的分子晶体中,分子间相互作用较弱,这种相互作用在设计中考虑起来比较困难;而在 R_1 ($R_1=N$ 或 O)— $H \cdots R_2$ ($R_2=N$ 或 O) 相互作用中或含能离子盐中,分子间HB将显著增强,将有助于晶体结构的理解与设计。

图7示出了三种无HB协助的 π - π 堆积,包括BTF的混合型 π - π 堆积^[19]和TASH与TAT的面-面 π - π 堆积^[20-21]。尽管叠氮化物的撞击感度通常较高,但由于具有面-面 π - π 堆积结构,TASH和TAT的感度远低于

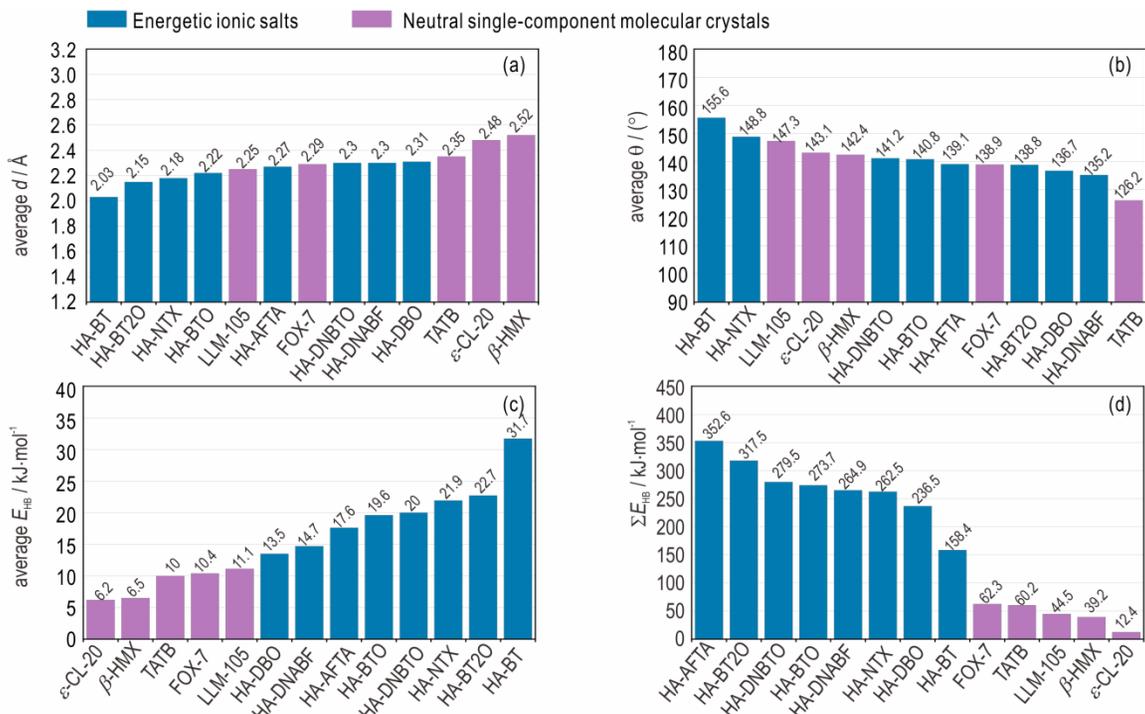


图3 含能离子盐与传统含能分子晶体中分子间HB的比较

Fig.3 Comparison in intermolecular HB between energetic ionic salts and traditional energetic molecular crystals

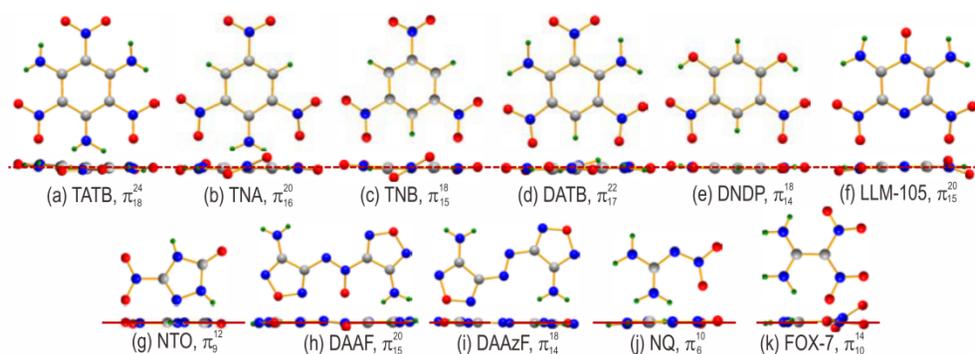


图4 含氢含能大 π 键分子的正面与侧面视图

Fig.4 Front and side views of planar π -bonded structures of hydrogenous energetic molecules

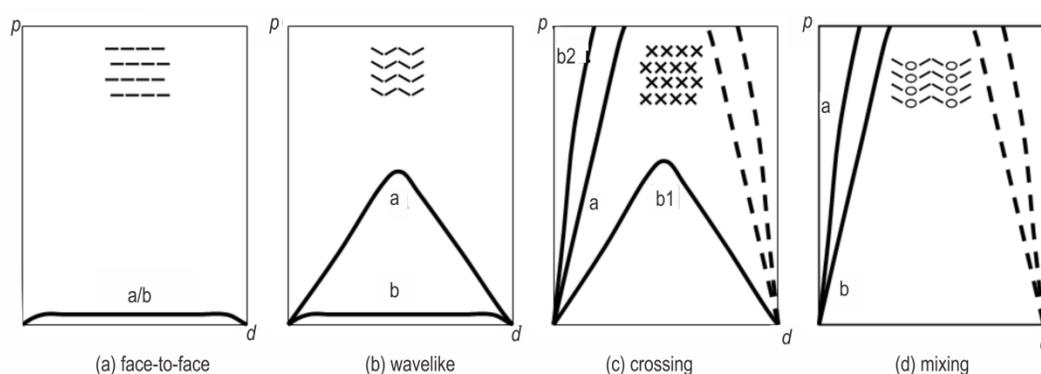


图5 含能晶体中的四种 π - π 堆积模式及分子间/分子内势能(p)-滑移距离(d)间关系, a 和 b 分别表示滑移方向为左右与前后

Fig.5 Four types of π - π stacking in energetic crystals and inter/intra-molecular potential (p)-sliding distance (d) dependences of the four kinds of stacking. a and b denote the sliding along right/left and front/back, respectively

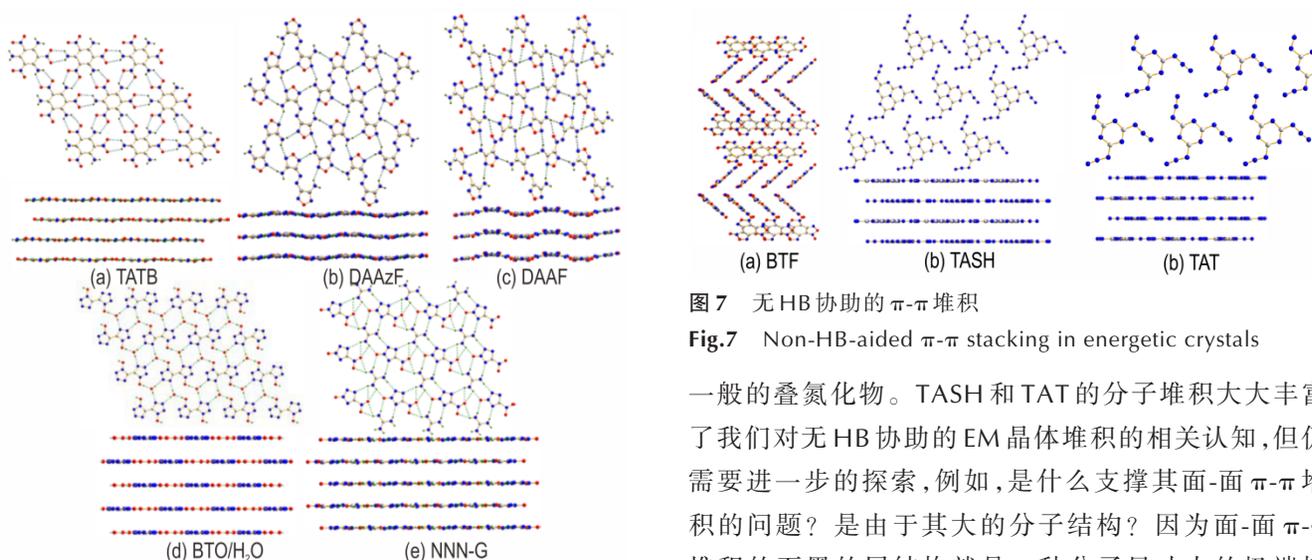


图6 含能晶体中HB协助的面-面 π - π 堆积. 每个子图中的上下分别表示层内的分子间HB(绿色虚线)和 π - π 堆积

Fig.6 HB-aided face-to-face π - π stacking in energetic crystals. The top and the bottom in each plot show the intralayer intermolecular HBs represented by green dash and the π - π stacking, respectively

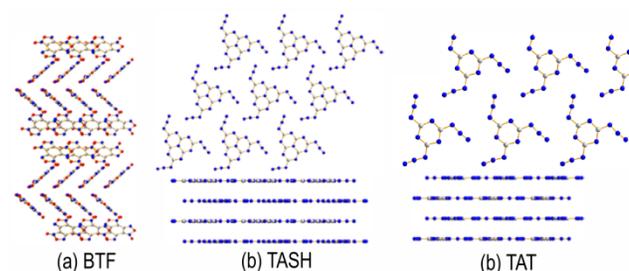


图7 无HB协助的 π - π 堆积

Fig.7 Non-HB-aided π - π stacking in energetic crystals

一般的叠氮化物。TASH和TAT的分子堆积大大丰富了我们对于无HB协助的EM晶体堆积的相关认知,但仍需要进一步的探索,例如,是什么支撑其面-面 π - π 堆积的问题?是由于其大的分子结构?因为面-面 π - π 堆积的石墨的层结构就是一种分子尺寸大的极端情况;此外,尽管无分子间HB,但是由于叠氮基上的N原子所带电荷的类型存在不同,不同分子的叠氮基之间可存在一定的色散吸引与静电吸引作用,这可以是支撑其稳定层结构的物理基础。当然,这有待于进一步的确认。

2.3 分子间卤键

总体上,含卤素的EM比较少见;但有时为了满足除剂的需要而将卤素引入EM。最近,三种含卤素的含能共晶被制备出来了,它们分别是DADP/TCTNB、DADP/TBTNB^[22]和DADP/TITNB^[23]。

其中,DADP/TITNB是一个典型的通过共晶增强分子间相互作用与改善分子堆积模式而实现撞击感度较原有两种单组分都降低的例子。图8a和图8b分别示出了DADP/TCTNB和DADP/TBTNB中层内分子间相互作用为TCTNB和TBTNB相同分子间的卤键作用,即O...Cl和O...Br,这与单组分的情形相似。相比于单组分,共晶中的卤键作用强度并无明显变化,因为DADP/TCTNB O...Cl的R(卤键长与相关原子范德华半径之和的比值)在0.99~1.00之间(图9a),与单组分TCTNB的0.98~1.04相差无几。而图8b所示的O...Br的R在0.95~0.96之间,显著大于TBTNB单分组的0.88~0.89,这表明共晶后,TBTNB自身间的相互作用减弱,这也是DADP/TBTNB不稳定的根本原因^[22,24]。与前面两种共晶不同,DADP/TITNB层内分子间相互作用包含了如图8c所示的I...O卤键(TITNB的I原子与DADP中的O原子)和C—H...O的HB(TITNB中的硝基O原子与DADP中的H原子),特别是其I...O相对于单组分有大幅度的下降,从0.90~0.97下降到0.84~0.94(图9c),表明TITNB自身间的相互作用显著增强。同时,这也导致DADP/TITNB的堆积模式显然不同于DADP/TCTNB和DADP/TBTNB,表现更显著的分子间相互作用的各向异性:层状堆积中层内分

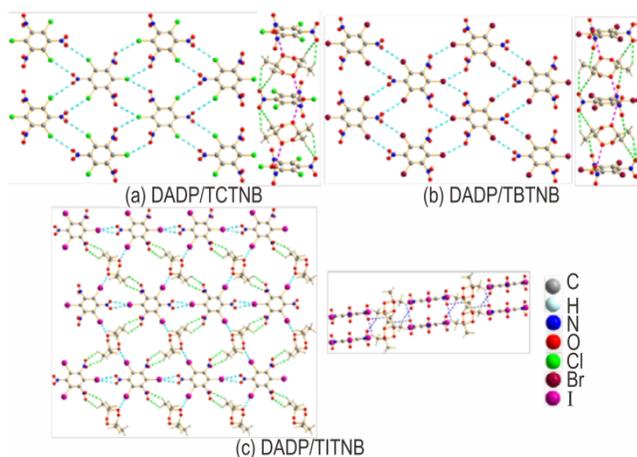


图8 三种含卤共晶中层内(左)和层间(右)分子间相互作用,分别以绿色和紫色虚线示

Fig.8 Intra-(left) and inter-(right) layered intermolecular interactions of the three cocrystals represented by green and purple dashes, respectively

子间相互作用显著强于层间相互作用(图8)。这表明增强分子间相互作用及其各向异性是导致其撞感降低的一个重要原因^[23-24]。最近,Matzger等^[25]发现TITNB分子中I原子存在一个最大的 σ -孔(σ -hole),可以同许多其它的原子强烈作用而形成稳定体系。这可以作为一个重要的共晶策略。

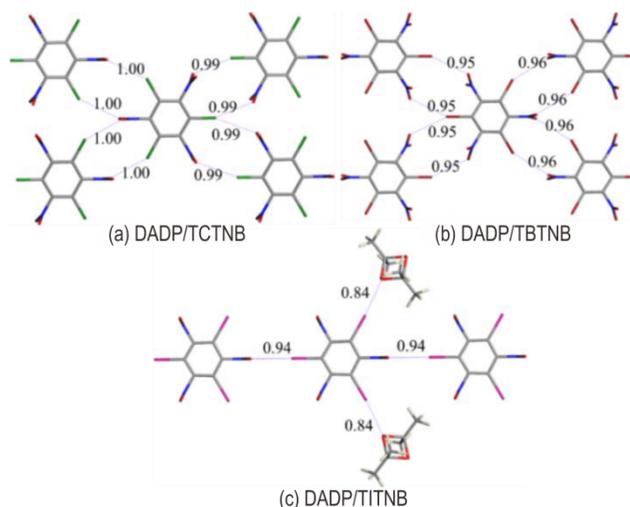


图9 三种含卤共晶中卤键距离与其范德华半径之和的比值(R)
Fig.9 Ratio (R) of the halogen bonding distances to combined van der Waals radii of the three halogen cocrystals.

3 分子间相互作用对堆积结构与撞感度的影响

含能晶体中分子间相互作用对其堆积结构产生显著的影响,即,分子间相互作用增强将导致更紧密的堆积。例如,对于TNB和其三种硝基衍生物TNA、DATB与TATB,它们的PC随着越来越多的H原子被氨基取代而增加,分别是0.72、0.74、0.78和0.79^[26]。伴随PC和分子密度(d_m)的增加,其堆积密度(d_c)不断增加($d_c=PC \cdot d_m$),分别为1.676、1.773、1.801 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和1.937 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。密度的增加对提高EM的性能是极为有利的。同时,由于分子结构与分子间相互作用的变化,这四种化合物的堆积模式变得越来越有利于剪切滑移,或者低撞感度。在这四种具有类似分子结构的化合物中,分子内与分子间的HB使得能量与安全性双重利好,使得EM能量-安全性矛盾大大缓解,这是我们要特别注意的^[27-31],因为此种情形并不多见。

另外一个强分子间HB有助于提高 d_c 的例子是羟胺盐。Meng等^[18]通过比较分析发现,对于同一组具有相同阴离子的含能离子盐中,羟胺含能离子盐常常具有最高的 d_c 和最高的PC(表1)。由于 $d_c=PC \cdot d_m$,有

表1 含能离子盐与几种常见含能材料的PC(in%)的比较.

Table 1 Comparison in PC (in%) among various energetic ionic salts and some common EMs.

explosives	NH ₃ OH ⁺	NH ₄ ⁺	N ₂ H ₅ ⁺	G ⁺	AG ⁺	DAG ⁺	TAG ⁺
BT ²⁻ -based	81.8	77.9	75.2	75.6	76.8	63.9	72.5
BT ₂ O ²⁻ -based	82.2	77.3		75.3	74.9		77.0
DBO ²⁻ -based	82.8	82.0			74.5	73.1	76.3
DNABF ²⁻ -based	84.1	79.8	80.1	77.8	74.3		76.7
DNBTO ²⁻ -based	83.3	77.3	80.7	78.3	77.7		
BTO-based	84.9	80.2	80.0	75.3	72.8		80.6
AFTA ⁻ -based	80.3		76.6			72.4	
NTX ⁻ -based	79.9	75.2		74.8	74.6	74.0	72.7
TATB	79.4						
FOX-7	80.0						
LLM-105	78.4						
β -HMX	79.0						
ϵ -CL-20	77.1						

必要明晰是PC,还是 d_m 对 d_c 的决定性作用。将一组具有相同BT²⁻含能离子盐的 d_m 和 d_c 列入表2中,结果发现羟胺阳离子的 d_m 显然低于G⁺、AG⁺、DAG⁺和TAG⁺,证实了羟胺盐的PC对其高 d_c 的决定性作用^[18]。因此,如何通过增强分子间HB来提高含能晶体的堆积密度以及其爆轰性能是低感高能化合物设计的一个重要内容。

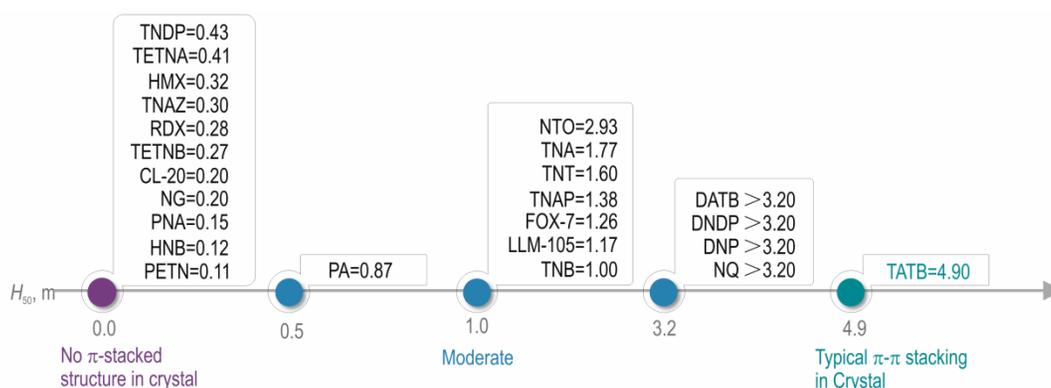
分子间相互作用会影响含能晶体中分子堆积模式,进而影响其剪切滑移性能与撞击感度。事实上,具有 π - π 堆积结构的EM,其撞击感度较低,如图9所示。最近几年,本课题组对 π - π 堆积模式对撞击感度的影响进行了深入研究,并提出通过改善分子堆积模式以缓解能量-安全性矛盾,这也是含能晶体工程的重要内容^[27-31]。Tian等对 π - π 堆积模式对撞击感度影响的基本原理进行了阐述^[31]。他们认为,感度机制是建

立二者联系的桥梁。首先,冲击作用于EM后,将产生压缩和剪切;此时,外界刺激将部分地转化为分子内与分子间增加的势能。随后,屈服与缺陷产生,缺陷处的温度显著升高,分子分解加剧,可形成热点并长大,实现最终点火。分子堆积模式将显著影响EM的剪切滑移特性,从而影响热点的形成及后续点火:含能晶体越易滑移,能量越不易在晶体中积累,越有利于低感度^[30]。

表2 几种BT²⁻基含能离子盐的 d_c 和其阳离子的 d_m Table 2 d_m of various cations in BT²⁻-based energetic ionic salts and their d_c

density	NH ₃ OH ⁺	NH ₄ ⁺	N ₂ H ₅ ⁺	G ⁺	AG ⁺	DAG ⁺	TAG ⁺
$d_m, g \cdot cm^{-3}$	1.68	1.24	1.50	1.80	1.87	1.93	1.94
$d_c, g \cdot cm^{-3}$	1.742	1.590	1.531	1.586	1.568	1.520	1.535

此外,相变导致的堆积模式的变化,将是决定EM表现出感度高低的决定因素之一。最近,Bu等^[32]研究了FOX-7低撞击感度的本质。从分子结构和堆积模式上看,FOX-7和LLM-105极具相似性,都是具有分子内HB的大 π 键分子和波形堆积。但是,LLM-105表现出比FOX-7更高的耐热性(DSC热解温度342 vs. 250 °C)。因此,我们很难按已有理论理解FOX-7和LLM-105具有相近的撞击感度。Bu等认为,FOX-7的力热导致相变及相关分子堆积模式改变,是其低感的重要原因之一。如图10所示,无论是在加压还是升温的情况下, α -FOX-7均可发生相变,且分子的堆积模式由波形堆积转变为面-面堆积;而面-面堆积模式是最有利于剪切滑移和低撞击感度的方式。因此,对于FOX-7,相变使得其分子堆积更有利于低感;同时,这也表明对EM受外界刺激时的结构变化的相关研究不容忽视,不能仅仅以常态下的结构来理解EM的性能。

图9 π -堆积结构与撞击感度的关系Fig.9 Relationship between π -stacked structure and impact sensitivity of EMs

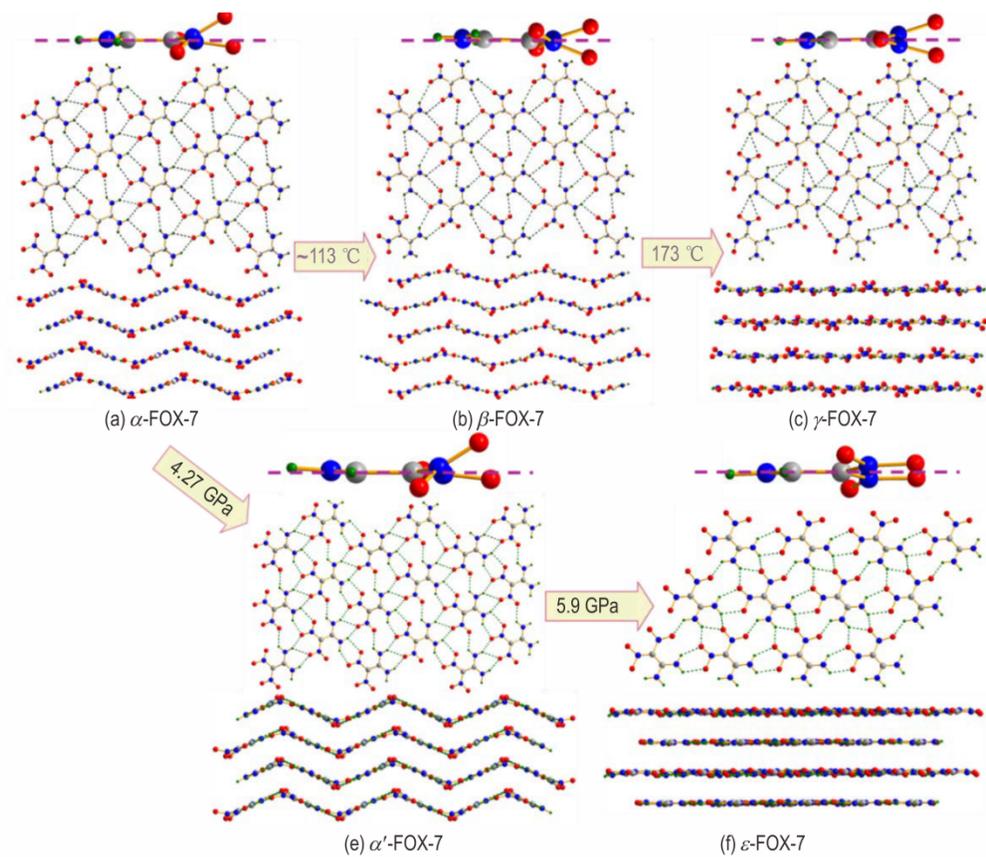


图 10 FOX-7各晶型中的分子结构与堆积结构: (a) α - (b) β - (c) γ - (d) α' - 和 (e) ε -型

Fig.10 Molecular structures and crystal packing patterns of the polymorphs of FOX-7: (a) α -, (b) β -, (c) γ -, (d) α' - and (e) ε -forms. The top, middle, and bottom in each shot show molecular structures, intralayered HBs represented by green dash and π - π stacking, respectively

4 分子间相互作用对热稳定性的影响

如前所述,增强分子间相互作用可提高晶体PC,也可以改善分子堆积模式,使其有利于剪切滑移和低撞击感度。但是,增加分子间相互作用并非一味地有利于改善EM的性能,例如,分子间的强HB可导致热稳定性的恶化。这就是分子间HB对EM安全性影响的两面性^[33]。最近,Lu等发现了 HA^+ 和 N_2H_5^+ 基含能离子盐极低的热稳定性(如表3所示的较低的热解温度)与强分子间HB及H原子易转移相关^[33]。由于最小的体积和高活性,H原子在EM分解中扮演了重要角色^[35-39]。

5 分子间相互作用对晶体设计的启示

从上可以看出,分子间相互作用的强弱与决定于分子间相互作用的分子堆积模式都是影响EM能量和感度的重要因素。晶体设计大致包括两部分的内容:

表 3 系列含能离子盐的热解温度(T_{dec} , °C)的比较

Table 3 Comparison in thermal decomposition temperatures (T_{dec} , °C) of series of energetic ionic salts

Cations Anion	HA^+	NH_4^+	N_2H_5^+	G^+	AG^+	DAG^+	TAG^+
BTO^{2-}	210	290	220	274	228	-	210
BT^{2-}	205	312	234	316	251	208	207
BT_2O^{2-}	172	265	-	331	255	-	217
DNBTO^{2-}	217	257	228	329	246	-	207
AFTA^-	213	277	216	-	258	231	216
DNABF^{2-}	141	230	230	280	215	-	203
NTX^-	157	173	-	211	185	174	153
DPNA^-	166	195	180	171	200	-	-

一是进行未合成分子设计,进而进行分子堆积得到晶体;一是通过对已知不同的分子/离子进行组合,获得共晶或盐。事实上,当前的晶体设计还存在极大的困难。例如,目前尚缺乏明确的分子结构与其堆积结构间的关系,遍历并获得一种分子的准确的晶体堆积结构需要海量的计算,一般的实验室难以承受。然而,

He等最近的研究表明,通过计算量较小的搜索能量占优的二聚体结构以确定可能的堆积模式也是可能的^[40]。但从整体上来看,目前仍未有非常成功的面向低感高能晶体设计的例子,本节仅从已有的结构介绍相关的启示。

含能有机小分子可以分成两部分,一部分为中心的骨架部分,另一部分为外围的取代基部分。由于分子间相互作用主要通过不同分子取代基间的接触来实现,取代基在决定分子堆积模式中起到了重要作用。原则上,对于平面分子, π 分子骨架上的取代基可增加电子的离域程度,减少或增加骨架上的电子密度;进而影响整个分子的静电势及分子间相互作用。 NH_2 是含能分子中一种代表性的取代基,引入 NH_2 是匹配共轭体系中氧化性基团或吸电子基团(如 NO_2 和 $\text{N}\rightarrow\text{O}$)并提高稳定性的重要策略。但需要指出的是, NH_2 的这种作用仅能在共轭体系中体现^[11]。图11a-d示出了这种趋势,即随着对TNB分子中H

逐步被 NH_2 取代,分子的平面度不断提高,分子在晶体中的堆积模式由混合型变成了面-面堆积型,同时,分子的堆积系数与堆积密度不断提高。这表明,对于给定的分子骨架,同一种取代基的数量可影响分子的堆积结构。

同样,取代基的不同类型也可以影响分子在晶体中的堆积模式,如图11e~图11h所示:NTAZ上的H原子为氨基、硝胺基和叠氮基取代后,分别形成了ANTA、DTAN和ANTZ,其堆积模式由混合型堆积变化为交叉和面-面堆积^[41-44]。显然,不同取代基将导致分子稳定性与分子堆积模式产生差异,这也将导致其热稳定性与机械感度的差异。但是,这种取代基与分子稳定性及分子堆积模式间的关系研究仍然比较缺乏,最主要的问题是实验数据的缺乏。一旦高通量的晶体结构预测成为可能,这种分子结构与堆积结构间的关系将被建立起来,有助于我们准确进行晶体设计。

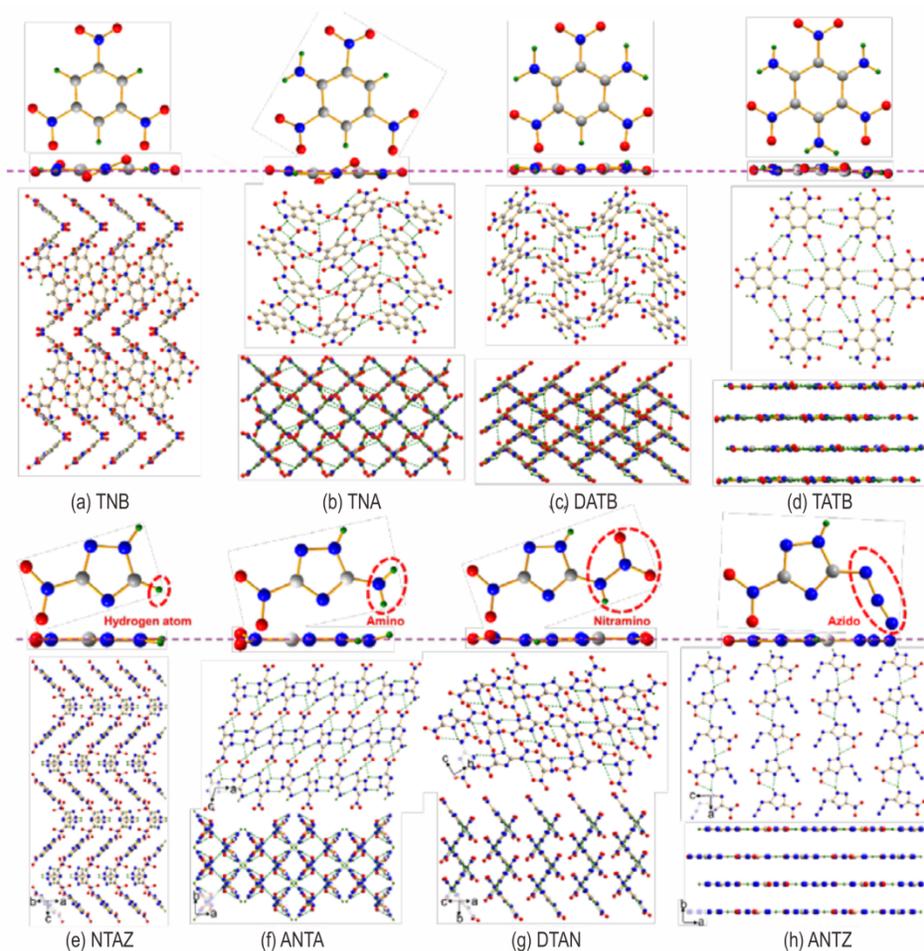


图11 取代基对晶体堆积模式的影响

Fig.11 Substituent Effect on the crystal stacking type

通过共晶,含能材料的性质有望通过改变结构与组成而获得调节,因此也被认为是获得新型EM的一种途径。例如,ANTA本身是一种交叉型堆积的晶体,但同水共晶后,则为面-面堆积,有利于剪切滑移及低撞击感度^[41]。BTO/H₂O^[45]和DNPP/H₂O^[46]也有类似的面-面堆积结构,撞击感度较单质组分有显著的降低。实际应用中,为避免过多的能量损失,常选择的共晶配体均为含能组分,此谓之含能-含能共晶。通过含能-含能共晶,也可以实现通过改善分子堆积模式来降低撞击感度。如图12所示,DNBT/ANTA就是一种面-面堆积的晶体,而它们的单组分分别是波形和交叉型的堆积^[47]。这种面-面堆积模式主要决定于平面的分子结构与浓密的分子间HB。

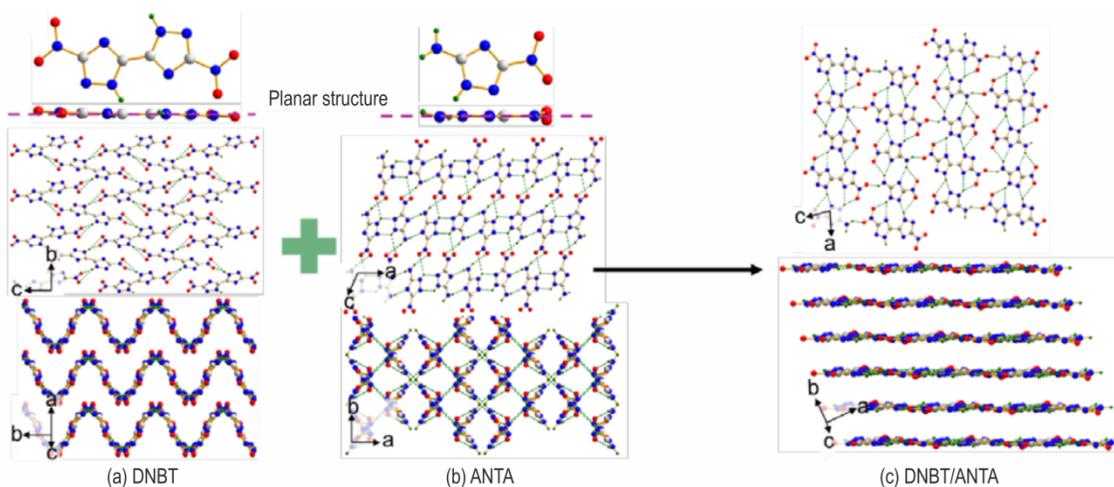


图12 通过共晶获得的 π - π 堆积结构

Fig.12 Modification to face-to-face π - π stacking by cocrystallization

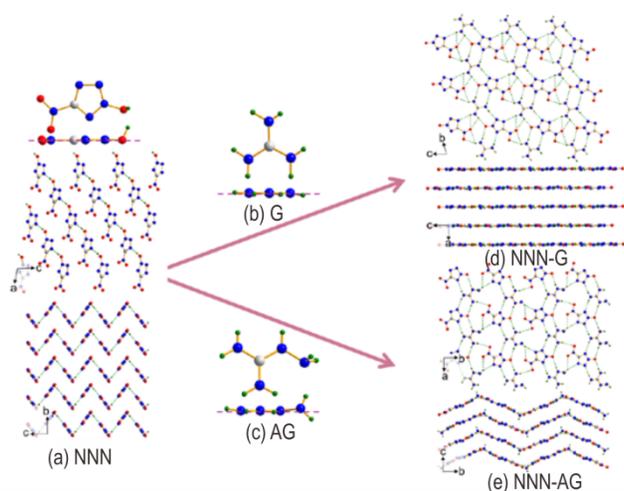


图13 Modification of π - π stacking by salification

Fig.13 通过成盐改变 π - π 堆积

成盐也是一种改善含能晶体堆积结构与性能的有效途径。同中性的含能分子相比,含能离子盐中常因富含C—N键而具有较正的生成焓和较大的放热量;同时,离子化可增加分子稳定性、增强分子间相互作用与堆积密度。对于高能低感的含能离子盐的设计,Shreeve课题组^[30]曾按照我们提出的堆积模式-撞击感度间的关系,设计并合成了低感的离子盐AFTA-HA^[48]。同样,如图13所示,含能离子盐NNN-G和NNN-AG分别具有面-面和波形的堆积^[49]。NNN和G⁺都具有平面的分子结构,构成了NNN-G面-面堆积的基本条件;而AG⁺是非平面的,形成的波形堆积有平面堆积的趋势。这表明,相对于波形堆积的NNN,成盐既可改变也可保持这种堆积。

6 结论

分子间相互作用是晶体中分子堆积的原动力,是决定EM能量、安全性、力学性能等的本质因素,也是我们从低感高能化合物的本征结构——分子结构与晶体结构认知其组成、结构与性能及其相互关系的出发点。认知含能晶体中的分子间相互作用将有助于丰富含能化合物设计理论、提高低感高能化合物的设计效率和加快低感高能材料的创制。总之,含能晶体中分子间相互作用具有以下特点:(1)低感高能晶体一般具有强于高感高能晶体的HB;(2)面-面 π - π 堆积是成就低感最具优势的分子堆积模式;(3)通过增强分子间相互作用并增加分子堆积的各向异性,是从晶体本征结构上实现降感的重要途径,更具有晶体工程的意

义; (4) 尽管增强分子间HB有利于低撞击感度,但有可能导致热安定性下降,因为强HB为H转移准备了条件。

此外,分子间弱相互作用的准确描述、分子结构与

堆积结构的关系及热力作用分子间相互作用的演化规律还有待于我们进一步研究,因为这些内容是我们探索EM组成、结构与性能关系和设计新材料的基础。

附表 文中化合物名称及代号

Symbols	Full name	
AFTA	4-amino-furazan-3-yl-tetrazol-1-olate	4-氨基呔咱-3-(1-羟基-四唑基)
AG	Aminoguanidine	氨基胍盐
ANTA	5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole	5-氨基-3-硝基-1H-1,2,4-三唑
ANTZ	5-Azido-3-nitro-1H-1,2,4-triazole,	5-叠氮基-3-硝基-1H-1,2,4-三唑
BCHMX	cis-2,4,6,8-tetranitro-1H,5H-2,4,6,8-tetraazabicyclo(3.3.0)octane	顺式2,4,6,8-四硝基-1H,5H-2,4,6,8-四氮杂双环(3.3.0)辛烷
BQ	para-benzoquinone	对苯醌
BT	5,5'-bistetrazolate	5,5'-联四唑盐
BT ₂ O	5,5'-bis(tetrazole-2-oxide)	5,5'-二(四唑-2-氧化物)
BTF	benzotrifuroxan	苯并三氧化呔咱
BTO	5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate	1,1'-二羟基-5,5'-联四唑
CL-20	2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane	2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷
CPL	Caprolactam	己内酰胺
DAAF	(Z)-1,2-bis(4-amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)diazene 1-oxide	3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呔咱
DAAZF	(E)-4,4'-(diazene-1,2-diyl)bis(1,2,5-oxadiazol-3-amine)	3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呔咱
DADP	diacetone diperoxide	二聚过氧丙酮
DAG	Diaminoguanidine	二氨基胍
DATB	1,3-diamino-2,4,6-trinitrobrnzene	1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯
DBO	5,5'-dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate)	5,5'-二硝基甲基-3,3'-双(1,2,4-噁二唑)
DMF	N,N-dimethylformamide,	N,N-二甲基甲酰胺
DNABF	3,3'-dinitramino-4,4'-bifurazane	3,3'-二硝胺基-4,4'-联呔咱
DNB	1,3-dinitrobenzene	1,3-二硝基苯
DNBT	5,5'-dinitro-2H,2'H-3,3'-bi(1,2,4-triazole)	5,5'-二硝基-2H,2'H-3,3'-双(1,2,4-三唑)
DNBTO	5,5'-dinitro-2H,2'H-[3,3'-bi(1,2,4-triazole)]-2,2'-diol	5,5'-二硝基-5,5'-双(1,1'-二羟基-1,2,4-三唑)
DNDP	4,6-dinitro-1,3-diphenol	4,6-二硝基-1,3-二苯酚
DNG	2,4-dinitro-2,4-diazaheptane	2,4-二硝基-2,4-二氮杂庚烷
DNP	2,4-dinitrophenol	2,4-二硝基苯酚
DNPP	3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole	3,6-二硝基吡唑并[4,3-c]吡唑
DNT	2,5-dinitrotoluene	2,5-二硝基甲苯
DO	1,4-dioxane	1,4-二氧六环
DPNA	n-(3,4-dinitro-1h-pyrazol-5-yl)nitramidate	3,4-二硝基-5-硝胺基-1H-吡唑
DTAN	N,3-Dinitro-1H-1,2,4-triazol-5-amine	3-硝基-5-硝胺基-1H-1,2,4-三唑
FOX-7	2,2-dinitroethylene-1,1-diamine	2,2-二硝基-1,1-二氨基乙烯
G	Guanidine	胍
GTA	glyceryl triacetate	三乙酸甘油酯
HA	Hydroxylamine	羟胺
HMPA	Hexamethylphosphoramide	六甲基磷酰三胺
HMX	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane	1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷
HNB	Hexanitrobenzene	六硝基苯
LLM-105	2,6-diamino-3,5-dinitro-1,4-pyrazine-1-oxide	2,6-二氨基-3,5-二硝基-1,4-吡嗪-1-氧化物
MAM	methoxy-NNO-azoxymethane	甲氧基甲基-NNO-偶氮甲烷
MNO	N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrooxamide	N,N'-二甲基-N,N'-二硝基草酰二胺
MTNP	1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole	1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑

续表

Symbols	Full name	
NAQ	1,4-naphthoquinone	1,4-萘醌
NG	Nitroglycerin	硝化甘油
NNN	5-Nitro-2H-tetrazol-2-ol	5-硝基-2-羟基四氮唑
NQ	Nitroguanidine	硝基胍
NTAZ	3-Nitro-1,2,4-triazole	3-硝基-1,2,4-三氮唑
NTO	5-nitro-2,4-dihydro-3h-1,2,4-triazol-3-one	5-硝基-2,4-二氢-1,2,4-三唑-3-酮
NTX	5-nitrotetrazolate-2N-oxide	5-硝基四唑-2N-氧化物
ONC	Octanitrocubane	八硝基立方烷
ONDO	1,1,1,3,6,8,8,8-octanitro-3,6-diazaoctane	1,1,1,3,6,8,8,8-八硝基-3,6-二氮杂辛烷
PA	Trinitrophenol	三硝基苯酚
PETN	pentaerythritol tetranitrate	季戊四醇四硝酸酯
PNA	Pentanitroaniline	五硝基苯胺
RDX	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinane	1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷
TAG	Triaminoguanidine	三氨基胍
TASH	2,5,8-triazido-s-heptazine	2,5,8-三叠氮庚烷
TAT	2,4,6-Triazido-1,3,5-triazine	2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪
TATB	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene	1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯
TCTNB	1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzene	1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯
TBTNB	1,3,5-tribromo-2,4,6-trinitrobenzene	1,3,5-三溴-2,4,6-三硝基苯
TITNB	1,3,5-triiodo-2,4,6-trinitrobenzene	1,3,5-三碘-2,4,6-三硝基苯
TNA	2,3,4,6-tetranitroaniline	2,3,4,6-四硝基苯胺
TNAP	4-amino-2,3,5-trinitrophenol	4-氨基-2,3,5-三硝基苯酚
TNAZ	1,3,3-trinitroazetidine	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷
TNB	1,3,5-trinitrobenzene	1,3,5-三硝基苯
TNDP	2,4,6-trinitro-1,3-diphenol	2,4,6-三硝基-1,3-二苯酚
TNT	2,4,6-trinitrotoluene	2,4,6-三硝基甲苯

参考文献:

- [1] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, et al. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(8): 558-563.
- [2] Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅-in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [3] Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [4] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [5] Fu W, Zhao B, Zhang M, et al. 3,4-Dinitro-1-(1H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-amine (HANTP) and its salts: primary and secondary explosives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 5044-5054.
- [6] Li S, Wang Y, Qi C, et al. 3D Energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [7] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 5074-5079.
- [8] Chen S, Yang, Zi, Wang B, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1123-1128.
- [9] 彭翠枝, 郑斌, 秦润, 等. 颠覆性含能材料——高风险/高回报的远期战略性基础材料 [J]. 含能材料, 2018, 26(3): 198-200. PENG Cui-zhi, ZHENG Bin, QIN Jian, et al. 颠覆性含能材料——高风险/高回报的远期战略性基础材料 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(3): 198-200.
- [10] Lyu J Y, Yu J H, Tang D Y, et al. Unexpected burning rate independence of composite propellants on the pressure by fine interfacial control of fuel/oxidize [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124320-124345.
- [11] Cao X, Wen Y, Xiang B, et al. Are Amino groups advantageous to insensitive high explosives (IHEs)? [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(10): 4729-4738.
- [12] Ma Y, Zhang A, Zhang C, et al. Crystal packing of low sensitive and high energetic explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(9): 4703-4713.
- [13] Ma Y, Zhang A, Xue X, et al. Crystal packing of impact sensitive high energetic explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6101-6114.
- [14] Bu R, Xiong Y, Wei X, et al. Hydrogen bonding in CHON contained energetic crystals: a review [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(10): 5981-5997.

- [15] Jeffrey G A. An Introduction to Hydrogen Bonding [M]. New York: Oxford University Press, 1997.
- [16] Liu G, Li H, Gou R, et al. Packing structures of the CL-20-based cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(12): 7065–7078.
- [17] Wei X, Zhang A, Ma Y, et al. Toward low-sensitive and high-energetic cocrystal III: thermodynamics of energetic-energetic cocrystal formation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2015, 17(47): 9034–9047.
- [18] Meng L, Lu Z, Ma Y, et al. Enhanced intermolecular hydrogen bonds facilitating the highly dense packing of energetic hydroxylammonium salts [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(12): 7231–7239.
- [19] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. The crystal structure of benzotrifuroxan (hexanitrosobenzene) [J]. *Acta Crystallographica*, 1966, 20(3): 336–341.
- [20] Miller D R, Swenson D C, Edward G G. Synthesis and structure of 2,5,8-triazido-s-heptazine: an energetic and luminescent precursor to nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(17): 5372–5373.
- [21] Yang J, Wang G, Gong X, et al. High-pressure behavior and hirshfeld surface analysis of nitrogen-rich materials: Triazido-s-triazine (TAT) and Triazido-s-heptazine (TAH) [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(23): 15977–15985.
- [22] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Two isostructural explosive cocrystals with significantly different thermodynamic stabilities [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(25): 6468–6471.
- [23] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Energetic – energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): dramatic and divergent density modifications via cocrystallization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 5074–5079.
- [24] Ma Y, Meng L, Li H, et al. Enhancing intermolecular interactions and their anisotropy to build low impact sensitivity energetic crystals [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(23): 3145–3155.
- [25] Goud N R, Bolton O, Burgess E C, et al. Unprecedented size of the σ -holes on 1,3,5-Triiodo-2,4,6-trinitrobenzene begets unprecedented intermolecular interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(3): 1765–1771.
- [26] He X, Wei X, Ma Y, et al. Crystal packing of cubane and its nitril-derivatives: a case of the discrete dependence of packing densities on substituent quantities [J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(19): 2644–2652.
- [27] Jiao F, Xiong Y, Li H, et al. Alleviating the energy & safety contradiction to construct new low sensitivity and highly energetic materials through crystal engineering [J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20(13): 1757–1768.
- [28] Zhang C. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(1): 2–10.
- [29] Zhang C, Jiao F, Li H. Crystal engineering for creating low sensitivity and highly energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5713–5726.
- [30] Zhang C, Wang X, Huang H. π -stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8359–8365.
- [31] Tian B, Xiong Y, Chen L, et al. Relationship between the crystal packing and impact sensitivity of energetic materials [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(6): 837–848.
- [32] Cady H H, Larson A C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 18(3): 485–496.
- [33] Bu R, Xie W, Zhang C. Heat-induced polymorphic transformation facilitating the low impact sensitivity of 2,2-dinitroethylene-1,1-diamine (FOX-7) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(25): 16014–16022.
- [34] Meng L, Lu Z, Wei X, et al. Two-sided effects of strong hydrogen bonding on the stability of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) [J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(13): 2258–2267.
- [35] Xiong Y, Ma Y, He X, et al. Reversible intramolecular hydrogen transfer: a completely new mechanism for low impact sensitivity of energetic materials [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(20): 2397–2409.
- [36] Lu Z, Xiong Y, Xue X, et al. Unusual protonation of the hydroxylammonium cation leading to the low thermal stability of hydroxylammonium-based salts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(50): 27874–27885.
- [37] Lu Z, Zhang C. Reversibility of the hydrogen transfer in TKX-50 and its influence on impact sensitivity: an exceptional case from common energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(39): 21252–21261.
- [38] Wang J, Xiong Y, Li H, et al. Reversible hydrogen transfer as new sensitivity mechanism for energetic materials against external stimuli: a case of the insensitive 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(2): 1109–1118.
- [39] Jiang H, Jiao Q, Zhang C. Early events when heating 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene: self-consistent charge density-functional tight-binding molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(27): 15125–15132.
- [40] He X, Xiong Y, Wei X, et al. High throughput scanning of dimer interactions facilitating to confirm molecular stacking mode: a case of 1,3,5-trinitrobenzene and its amino-derivatives [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21: 17868–17879.
- [41] Evrard G, Durant F, Michel A, et al. Crystal structure of 3-nitro-1,2,4-triazole [J]. *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*, 1984, 93(3): 233–234.
- [42] Garcia E, Lee K Y. Structure of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole [J]. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1992, 48(9): 1682–1683.
- [43] Dippold A A, Klapotke T M, Martin F A, et al. Nitraminoazoles based on ANTA-a comprehensive study of structural and energetic properties [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2012(14): 2429–2443.
- [44] Izsák D, Klapötke T M. Preparation and crystal structure of 5-azido-3-nitro-1H-1,2,4-triazole, its methyl derivative and potassium salt [J]. *Crystals*, 2012, 2(2): 294–305.
- [45] Fischer N, Fischer D, Klapötke T, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Journal of*

- Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [46] Li Y, Shu Y, Wang B, Zhang S, et al. Synthesis, structure and properties of neutral energetic materials based on N-functionalization of 3, 6-dinitropyrazolo [4, 3-c] pyrazole [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88): 84760–84768.
- [47] Bennion J C, McBain A, Son S F, et al. Design and synthesis of a series of nitrogen-rich energetic cocrystals of 5, 5'-dinitro-2H, 2H'-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazole (DNBT) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(5): 2545–2549.
- [48] Zhang J, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive Energetic Materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532–10535.
- [49] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapötke T, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(48): 17216–17226.

Characteristics and Enlightenment from the Intermolecular Interactions in Energetic Crystals

ZHANG Chao-yang

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621999, China)

Abstract: If the molecules in an energetic crystal are regarded as the bricks of the crystal building, the intermolecular interactions will be the adhesive among the bricks. Thus, the intermolecular interactions are one of directions and bases for understanding and designing energetic crystal. This article reviews the intermolecular hydrogen bonding, halogen bonding and π - π stacking in energetic crystals, and their influences on molecular stacking pattern, impact sensitivity and thermal stability. Some characteristics and enlightenment from the intermolecular interactions can be summarized as follows: (1) the hydrogen bonding in low impact sensitive crystals is stronger than that in highly sensitive ones; (2) the face-to-face π - π stacking is prone to low impact sensitivity; (3) it serves as one of the crystal engineering strategies to enhance intermolecular interactions and their anisotropy to reduce impact sensitivity; and (4) it will worsen thermal stability when the intermolecular hydrogen bonding is blindly strengthened. Besides, we should focus upon the accurate description of intermolecular interactions and their evolution rules against thermomechanical stimuli.

Key words: energetic crystal; intermolecular interaction; impact sensitivity; thermal stability

CLC number:

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020142

(责编:高毅)