

اثر کوکریستالیزاسیون مواد پرنرژی بر بهبود خواص آن‌ها

نرگس زهری^{۱*}، محمدعلی ذرعی^۲، سید قربان حسینی^۳، سعید توانگر روستا^۴، مهناز منتظری^۵، محسن محقق^۶

۱- دانشیار، ۲ و ۴- استادیار، ۳- استاد، ۵ و ۶- کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: nargeszohari@gmail.com

(تاریخ وصول: ۱۴۰۱/۰۲/۲۴، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۱۷)

چکیده

کوکریستالیزاسیون یک روش مهندسی مولکولی نوین برای بهبود خواص مواد پرنرژی (منفجره‌ها، محرکه‌ها و پیشرانها) است. زمانی که دو کریستال اولیه (کوفورمر) در یک ساختار کریستالی جدید به کمک پیوندهایی مانند هیدروژنی، هالوژنی و یا $\pi-\pi$ در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، کوکریستالی با خواصی متمایز ایجاد می‌شود. معیار عملکرد مواد منفجره (قدرت انفجاری، حساسیت فیزیکی و پایداری حرارتی) به شدت به خواص ماده مثل چگالی و نقطه ذوب وابسته است. به این ترتیب کوکریستالیزاسیون خواص مواد موجود را بهبود می‌دهد و مواد منفجره قبلی را که به دلیل برخی معایب مثل چگالی پایین یا حساسیت بالا کنار گذاشته شده بودند اصلاح می‌کند. در این مقاله به مرور اهم فعالیت‌های تحقیقاتی سالیان اخیر دانشمندان در حوزه طراحی مولکول‌های پرنرژی جدید با استفاده از روش کوکریستالیزاسیون پرداخته می‌شود. همچنین علل تشکیل کوکریستال‌ها از دیدگاه ساختار مولکولی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: کوکریستال‌های پرنرژی، دانسیته کریستالی، عملکرد انفجاری، حساسیت به محرک‌های بیرونی، طراحی مولکولی

Co-crystallization of Energetic Materials:

From Molecular Engineering to Improving the Properties

N. Zohari*, M. A. Zaree, S. Gh. Hosseini, S. Tavangar Roosta, M. Montazeri, M. Mohaghegh

Malek Aashtar University of Technology, Tehran

(Received: 05/14/2022, Accepted: 06/07/2022)

Abstract

Co-crystallization is an attractive molecular engineering approach for realizing improved energetic materials (explosives, propellants, and pyrotechnics). When two or more neutral species are combined to form a new structure, co-crystals are created with distinct solid-state properties. The performance criteria of energetic materials (explosive power, thermal stability, and physical sensitivity) are critically depended on some properties such as density and melting point. So, using co-crystallization could improve existing materials and even energetic compounds which were previously abandoned, due to having several disadvantages such as low density or high sensitivity. In this article, several most important efforts of scientists in the novel energetic molecular design field through co-crystallization technic are introduced. Also, reasons of the formation of a co-crystal are investigated from molecular structure point of view.

Keywords: Energetic Co-Crystals, Crystal Density, Performance, Detonation Sensitivity Parameters, Molecular Design.

۱- مقدمه

پیوند هیدروژنی وجود دارد. پیوند هیدروژنی نه تنها بین مولکول‌های یک نوع ماده، بلکه بین مولکول‌های دو ماده متفاوت که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند نیز برقرار می‌شود [۲ و ۵]. پیوند هیدروژنی بر اثر جاذبه اتم هیدروژن اندک مثبت موجود در یک مولکول و اتم بسیار الکترونگاتیو موجود در مولکول دیگر (یا در محل دیگر همان مولکول اگر مولکول به قدر کافی بزرگ باشد که بتواند روی خود خم شود) تولید می‌گردد.

جابه‌جا شدن یک جفت الکترون به سمت عنصر بسیار الکترونگاتیو نیتروژن، اکسیژن یا فلئور باعث می‌شود که این اتم‌ها دارای بار منفی جزئی شوند. در این صورت پیوند هیدروژنی پلی است میان دو اتم شدیداً الکترونگاتیو با یک اتم هیدروژن که از طرفی به‌طور کوالانسی با یکی از اتم‌های الکترونگاتیو و از طرف دیگر به‌طور الکترواستاتیکی (جاذبه مثبت به منفی) با اتم الکترونگاتیو دیگر پیوند یافته است. استحکام پیوند هیدروژنی یک دهم تا یک پنجاهم قدرت یک پیوند کوالانسی متوسط است [۵-۱].

۱-۲- اثر پیوند هالوژنی در تشکیل کوکریستال

پیوند هیدروژنی (HB)، بدون شک یکی از مهم‌ترین برهم‌کنش‌های کووالانسی شناخته شده در فرآیندهای تشکیل مولکولی است. با این حال، پیوند هالوژنی (XB) یک برهم‌کنش غیر کووالانسی است که برخی مواقع مشابه به HB است و از این رو ممکن است به‌عنوان یک ابزار عملی در سنتز کوکریستال مورد استفاده قرار گیرد. در HB، اتم هیدروژن بین اتم، گروه یا مولکولی که دهنده است و دیگری که گیرنده است سهیم می‌شود در XB، یک اتم هالوژن X بین یک اتم دهنده D و یک گیرنده A سهیم می‌شود، همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است [۲].



HB: D-H...A

XB: D-X...A

X= I, Br, Cl

A= N, O, S, Se, Cl, Br, I

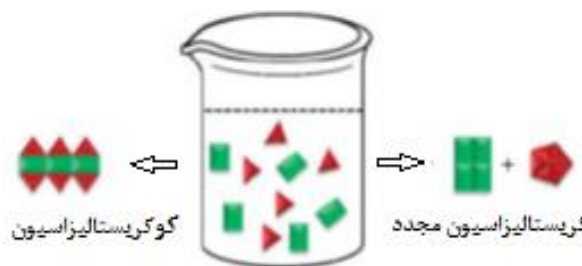
D= C, N, halogen, and so on

شکل ۲ - شمای کلی تشکیل پیوندهای هالوژنی [۲].

XB یک برهم‌کنش بین مولکولی غیر کووالانسی بین اتم‌های هالوژن است که به‌عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی، عمل می‌کنند. برهم‌کنش XB جهت‌دارتر (قطبی‌تر) از HB است و اصطلاح پیوند هالوژنی یک گروه گسترده از برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی را پوشش می‌دهد که می‌تواند در رنج‌های ۲۰۰-۱۰ کیلوژول بر مول متفاوت باشد [۲ و ۴].

یکی از موضوعات مهم در مهندسی کریستال، طراحی ساختارها در حالت جامد می‌باشد. کوکریستال، دو مولکول متفاوت است که در یک سلول واحد جای گرفته‌اند و خصوصیات میکروسکوپی جدیدی را از خود نشان می‌دهد. کوکریستالیزاسیون روش کاربردی و جدیدی را برای تحقیق در مورد برهم‌کنش‌های بین مولکولی و سنتز ابر مولکول‌ها فراهم کرده است [۳-۱].

کوکریستال‌ها یک نوآوری، برای جامدات جدیدی است که از مواد کاربردی تشکیل شده‌اند. اگر چه حوزه متعددی شامل مواد کاربردی می‌شود مثل، ترکیبات نوری غیر خطی، کریستال‌های مایع، مواد پراثری و نیمه هادی‌های آلی اما بیشترین توجه مربوط به سنتز و شناسایی کوکریستال‌های دارویی بوده است. کوکریستال‌های دارویی در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند زیرا تشکیل کوکریستال باعث بهبود یافتن خواص فیزیک و شیمیایی مواد دارویی می‌شود [۶-۴]. دلیل اصلی سنتز کوکریستال‌ها که در سطح وسیعی علاقه دانشمندان را به خود جذب کرده این است که اگر بتوان موقعیت مولکول‌ها را دقیقاً در جایی که مورد نظر است مشخص نمود یک مسیر مستقیم از ساختار مولکولی برای تغییر خواص فیزیکی پیدا شده است. همان‌طور که در منابع نشان داده شده است، امکان توسعه استراتژی‌های عملی برای سنتز ابرمولکولی بر اساس مطالعات در دسترس وجود دارد (شکل (۱)) [۹-۷].



شکل ۱- کریستالیزاسیون (سمت راست) منجر به تولید کریستال‌های هموزن و خالص می‌شود. کوکریستالیزاسیون (سمت چپ) منجر به تولید مواد هتروژنی به‌عنوان کوکریستال از کریستال‌های اولیه می‌شود [۲].

مطالعات در مورد سازوکار تشکیل کوکریستالیزاسیون نشان داده است که دلایل اصلی تشکیل کوکریستال‌ها عبارت از پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای هالوژنی و پیوندهای ضعیف‌تری مانند برهم‌کنش‌های الکترون‌های π است [۲ و ۴].

۱-۱- اثر پیوند هیدروژنی در تشکیل کوکریستال

جاذبه بین مولکولی در برخی از ترکیبات هیدروژن‌دار به‌طور غیر عادی قوی است این جاذبه در ترکیباتی مشاهده می‌شود که در آن‌ها بین هیدروژن و عناصری که اندازه کوچک و الکترونگاتیوی زیاد دارند

۱-۳- تشکیل پیوندهای π برگشتی با استفاده از الکترون‌های آزاد

در تشکیل مولکول مسطح BF_3 ، اتم بور برای تشکیل سه پیوند کووالانسی، به سه الکترون منفرد نیاز دارد. بنابراین در حالت برانگیخته به صورت $1s^2 2s^1 2p^2$ درمی‌آید. با توجه به یکسان بودن پیوندها در مولکول BF_3 ، اتم بور در تشکیل پیوند از اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 استفاده می‌کند. اما خواص مولکول BF_3 نشان می‌دهد که پیوند B-F دارای مقداری خصلت دو گانه است.

در اتم مرکزی، یک اوربیتال خالی p وجود دارد که بر صفحه اوربیتال‌های هیبریدی sp^2 عمود است. این اوربیتال خالی می‌تواند از طریق جانبی با اوربیتال پُر 2p (جفت الکترون‌های آزاد روی اتم فلوئور) از اتم فلوئور مقداری همپوشانی داشته باشد و از جفت الکترون بپذیرد. این نوع پیوند را که از هم‌پوشانی جانبی اوربیتال‌ها به وجود می‌آید، پیوند π برگشتی می‌گویند.

تشکیل پیوند π در مولکول BF_3 موجب تقویت پیوند سیگما در B-F می‌شود. در نتیجه، طول پیوند B-F از پیوند یگانه برای دو اتم فلوئور و بور کوتاه‌تر خواهد بود [۱-۳].

۲- کوکریستال‌های پراثری

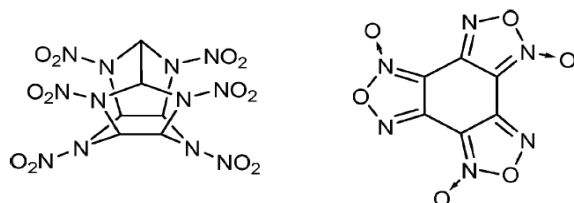
زمانی که دو کریستال اولیه (کوفورمر) در یک ساختار کریستالی جدید به کمک پیوندهایی مانند هیدروژنی، هالوژنی و یا π - π در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، کوکریستالی با خواص متمایز ایجاد می‌شود. هدف از این کار اصلاح خواص مانند چگالی پایین یا حساسیت بالای مواد پراثری رایج است.

۲-۱- کوکریستال BTF و CL-20 با نسبت (۱:۱)

در تحقیقی که توسط زانگوی و همکاران [۱۰] انجام شد ویژگی و خواص کوکریستال پراثری- پراثری ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، هگزانیتر و هگزا از ایزو ورتزیتان (CL-20) و بنزوتری فروکسان (BTF) با نسبت مولی ۱:۱ مورد بررسی قرار گرفته است. CL-20 دارای چهار پلی مورف α ، γ ، ϵ و β و یکی از قدرتمندترین مواد منفجره تجاری در دسترس است اما به ضربه و شوک بسیار حساس می‌باشد. BTF ماده منفجره اولیه مهمی است که به دلیل سیالیت^۱ ضعیف با مشکل قرار گرفتن در چاشنی‌ها روبه‌رو است و همچنین چگالی توده‌ای پایینی دارد و حتی از CL-20 حساس‌تر است. شکل (۳) ساختار مولکولی BTF و CL-20 را نشان می‌دهد. کوکریستالیزاسیون BTF-CL-20 را می‌توان از حلال‌های آلی اشباع‌شده طی تبخیر آهسته به‌دست آورد. برخی از خواص کوکریستال حاصل از این دو ماده نسبت به کوفورمر اولیه BTF تا حدود زیادی بهبود یافته است. برای مثال کارایی انفجاری بهتری نشان می‌دهد، زیرا

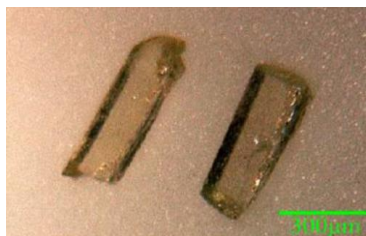
فشار و سرعت انفجار را نسبت به BTF خالص به ترتیب ۱۴٪ و ۶/۵٪ افزایش داده است. همچنین چگالی کوکریستال نسبت به BTF افزایش و سیالیت آن بهتر شده است [۱۰-۱۲].

جهت تهیه این کوکریستال ϵ -CL-20 و BTF به اتانول اضافه شده و به آرامی در دمای محیط طی چندین روز تبخیر شده و سپس کوکریستال‌های پراثری زرد کم‌رنگ منشوری^۲ CL-20-BTF به‌دست خواهد آمد. این کوکریستال را می‌توان از حلال‌های دیگری مثل متانول، اتیل استات و استون نیز تهیه کرد [۱۰].



شکل ۳- ساختار مولکولی BTF (راست) و CL-20 (چپ) [۱۰].

کوکریستال BTF و CL-20 با بلورهای زرد کم‌رنگ و سطحی یکپارچه ظاهر می‌شود و به راحتی می‌توان از CL-20 و BTF خالص با مقایسه رنگ‌هایشان (BTF خاکی و CL-20 بی‌رنگ)، از هم تشخیص داد (شکل ۴). به علاوه کوکریستالی که از محلول اتانول به‌دست آمده کیفیت بالاتری از دیگر حلال‌ها دارد. به علاوه کوکریستالی که از محلول اتانول به‌دست آمده کیفیت بالاتری از دیگر حلال‌ها دارد. همان‌طور که در شکل (۵) نشان داده شده PXRD کوکریستال به‌طور مشخصی از ϵ -HIWN و BTF متفاوت است [۱۰].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ نوری کوکریستال BTF-CL-20 [۱۰].

بررسی رفتار حرارتی کوکریستال به وسیله DSC و TG و TG-DSC گزارش شده است. پروفایل DSC در منحنی TG-DSC شکل (۶) یک پیک قوی گرمای در $235^\circ C$ نشان می‌دهد که متعلق به تجزیه کوکریستال است که مقدار آن کمتر از CL-20 ϵ - خالص یعنی $244^\circ C$ و همچنین کمتر از دمای تجزیه BTF خالص یعنی $289^\circ C$ است. علاوه بر این یک پیک ضعیف گرمای در $198^\circ C$ مربوط به نقطه ذوب

انفجار مربوط به BTF خالص به ترتیب تا ۶/۵٪ و ۱۴٪ افزایش یافته است [۱۰].

جدول ۱- خواص انفجاری ϵ -CL-20، کوکریستال BTF و BTF-CL-20.

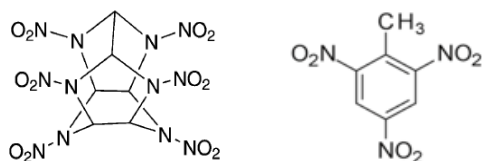
نمونه	چگالی* (gr/cm ³)	سرعت انفجار (m/s)	فشار انفجار (GPa)
ϵ -HNIW	۲/۰۳۵	۹۳۸۵	۴۴/۹
BTF	۱/۹۰۱	۸۴۲۵	۳۴/۳
BTF-HNIW	۱/۹۱۸	۸۹۶۹	۳۹/۱

*چگالی کریستالوگرافی در دمای اتاق.

۲-۲- کوکریستال TNT و CL-20 با نسبت (۱:۱)

در تحقیق دیگری که توسط بولتون و همکاران [۱۳] انجام شده کوکریستالی از ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، هگزا نیترو هگزا ایزوورتزیتان (CL-20) و تری نیترو گلیسیرین (TNT) به نسبت ۱:۱ مورد بررسی قرار گرفته است.

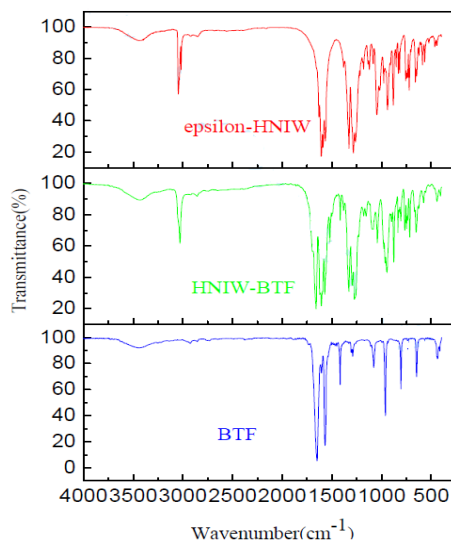
CL-20 یک نیترامین حلقوی غیر آروماتیک است و دارای چگالی و سرعت انفجار بالا و موازنه اکسیژن مناسب است. معایب آن، قیمت بالای تولید و حساسیت بالای آن است و در معرض تأثیرات فیزیکی به راحتی منفجر می‌شود این مسائل باعث شده که CL-20 کاربرد محدودی در زمینه مواد منفجره داشته باشد. بر خلاف CL-20، TNT چگالی کم و موازنه اکسیژن کمی دارد و دارای سرعت متوسطی است اما ویژگی‌هایی نظیر اقتصادی بودن عملیات تولید و حساسیت کم به ضربه دارد. شکل (۷) ساختار مولکولی TNT را نشان می‌دهد [۱۵ و ۱۶]. این کوکریستال اقتصادی بودن و پایداری TNT را با چگالی و قدرت CL-20 ترکیب کرده و به یک منفجره با قدرت انفجاری بالا و حساسیت مناسب تبدیل کرده است. تقریباً پایداری به ضربه نسبت به CL-20 خالص دو برابر شده به علاوه این کوکریستال نشان می‌دهد که می‌توان یک ماده منفجره را در حالت غیر حساس ذخیره کرد و با گرم کردن تبدیل به یک ماده منفجره حساس کرد [۱۵-۱۳].



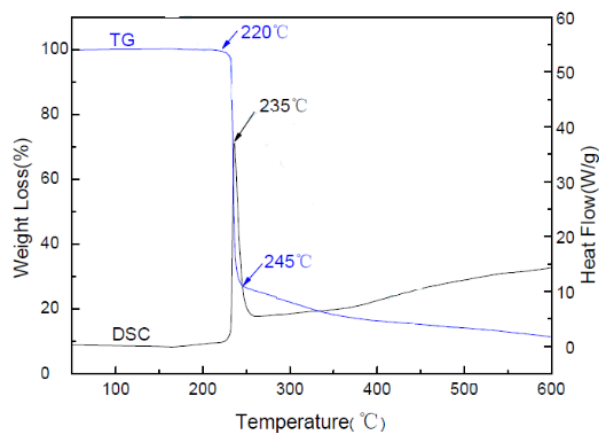
شکل ۷- ساختار مولکولی (راست) TNT و (چپ) CL-20 [۱۳].

جهت تهیه این کوکریستال، CL-20 و TNT به استون اضافه می‌شود و با استفاده از امواج التراسونیک و حرارت همه CL-20 در آن حل می‌شود و اجازه داده می‌شود تا محلول در ۲۳ °C در طی چندین روز به آرامی تبخیر شود سپس کوکریستال‌های بی‌رنگ منشوری تشکیل می‌شود (شکل (۸)). این کوکریستال را می‌توان از حلال‌های دیگری

کریستال BTF است که در پروفایل DSC کوکریستال دیده نمی‌شود. بنابراین نکته قابل توجه این است که برخی تغییرات مهم در خواص حرارتی مواد پرنرزی را می‌توان توسط کوکریستالیزاسیون ایجاد کرد. پروفایل TG کوکریستال در رنج دمایی از صفر تا ۲۲۰ °C وزن ثابتی مشاهده می‌شود که این امر مستلزم نبود مولکول‌های حلال است. کاهش سریع وزن از ۲۲۰ °C تا ۲۴۵ °C مشاهده می‌شود که مربوط به گرم‌زایی شدید در اسکن DSC کوکریستال است [۱۰].



شکل ۵- الگوهای PXRD برای ϵ -HIWN، کوکریستال BTF و BTF-CL-20 [۱۰].



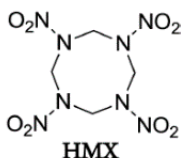
شکل ۶- منحنی‌های TG و DSC مربوط به کوکریستال BTF-CL20 [۱۰].

چگالی کریستالوگرافی کوکریستال BTF-CL-20 $1/98 \text{ gr/cm}^3$ در ۲۹۳ K است که از ϵ -CL-20 (۲/۰۳) کمتر است اما تا حدودی از BTF (۱/۹۰۱) بیشتر است. از جدول (۱) می‌توان به این نتیجه رسید که خواص انفجاری به‌طور قابل توجهی از طریق کوکریستالیزاسیون BTF با دیگر ترکیبات پرنرزی قوی‌تر مثل CL-20 در مقایسه با BTF خالص بهبود یافته است. نتایج نشان می‌دهد که سرعت انفجار و فشار

کردن مخلوط حاصل منجر به کریستالیزاسیون مجدد کوکریستال CL-20 و TNT نمی‌شود بنابراین یک ماده پراثرزی غیر حساس که به راحتی با ضربه منفجر نمی‌شود، با گرم کردن تبدیل به ماده پراثرزی حساسی می‌شود که به راحتی با ضربه منفجر می‌شود [۱۳].

۲-۳- کوکریستال CL-20 و HMX به نسبت (۱:۲)

در تحقیق دیگری که توسط بولتون و همکاران [۱۶] انجام شده است کوکریستالی از CL-20 و ۱، ۳، ۵، ۷ تترانیترو-۱، ۳، ۵، ۷، تترازاسیکلو اکتان (HMX) و به نسبت مولی ۲:۱ بررسی شده است. HMX یک ماده منفجره‌ای است که از زمان ۱۹۴۱ شناخته شده است و به‌عنوان جایگزین RDX در برخی فرمولاسیون‌ها معرفی شده است، و مانند CL-20 و RDX نیترامین حلقوی است (شکل (۱۱)). HMX برای CL-20 به جای TNT بسیار مطلوب‌تر است به دلیل اینکه HMX قدرت انفجاری بالاتری دارد [۱۸-۱۶].



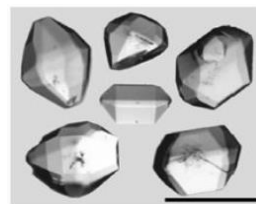
شکل ۱۱- ساختار مولکولی HMX [۱۷].

کوکریستال‌های CL-20 و HMX به نسبت (۲:۱) دارای قدرت انفجاری بالاتر نسبت به HMX، حساسیت به ضربه پایین‌تر نسبت به CL-20 و در حد حساسیت HMX و موازنه اکسیژن بسیار خوب است و به‌عنوان یکی از اجزای فرمولاسیون‌های پیشرانه، به خصوص در مورد پیشرانه‌های کم دود مطرح است. به دلیل موازنه اکسیژن خوبی که دارد نسبت به پیشرانه‌های بر پایه پرکلرات، هم دود و اثر کمتری از خود بر جای می‌گذارد و هم اثرات مخرب زیست محیطی کمتری دارد. از طرفی نقطه ضعف CL-20 یعنی حساسیت بالای آن را هم ندارد [۱۷ و ۱۸].

جهت تهیه این کوکریستال، CL-20 و HMX در حلال ۲-پروپانول به کمک حرارت ملایم و سونیکشن تمامی جامدات حل می‌شوند سپس محلول از یک فیلتر سرنگی^۱ PTFE، ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده می‌شود و اجازه داده می‌شود که حلال به آرامی در دمای محیط در چندین روز تبخیر شود سپس کوکریستال‌های صفحه‌ای بی‌رنگ تشکیل می‌شوند (شکل (۱۲)) و به صورت چشمی مشاهده می‌شود که به صورت تقریبی ۱۰-۱۵٪ از کریستال‌های β -HMX و β/ϵ -CL-20 وجود دارند [۱۶].

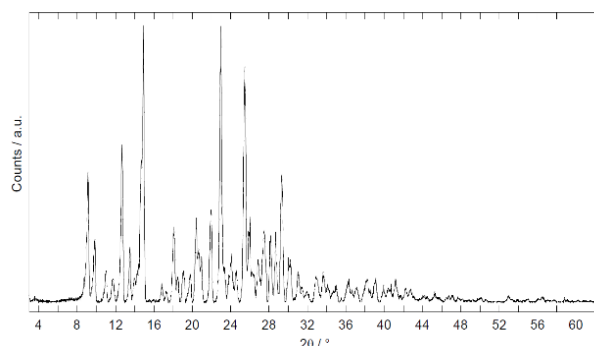
XRD و Raman به راحتی کوکریستال CL-20 و HMX را از اجزای خالص کوکریستال را تشخیص می‌دهد.

مثل استونیتریل، اتیل استات، تتراهیدروفوران، استون، ۱، ۴-دی اکسان، متانول و ۱-پروپانول نیز تهیه کرد [۱۳].

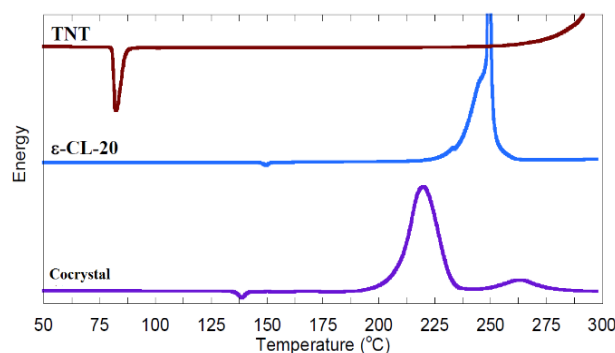


شکل ۸- کوکریستال‌های منشوری شکل کوکریستال CL-20 و TNT با مقیاس ۵۰۰ μm [۱۳].

عامل ایجاد این کوکریستال، پیوندهای هیدروژنی و همچنین نیروهای بین مولکولی است. این کوکریستال‌ها به راحتی از ترکیبات خالص به وسیله PXRD قابل تشخیص است (شکل (۹)). DSC نشان می‌دهد که کوکریستال در 136°C به TNT و CL-20 مایع تبدیل می‌شود (شکل (۱۰)) [۱۳].



شکل ۹- الگوی PXRD کوکریستال TNT و CL-20 [۱۳].



شکل ۱۰- منحنی DSC مربوط به TNT، CL-20 و کوکریستال [۱۳].

کوکریستال CL-20 و TNT دارای چگالی کریستال گرافی $1/91 \text{ g/cm}^3$ در 95 K است که تا حدودی از پلی مورف‌های CL-20 (۲/۰۸-۱/۹۵) کمتر است. اما به‌طور قابل توجهی بیشتر از مونوکلینیک‌ها یا ارتورومبیک TNT (۱/۷۱-۱/۷۰) است. در 136°C کوکریستال TNT و CL-20 تبدیل به TNT مایع و β -CL-20 بسته به درجه گرمایش می‌شود. سرد

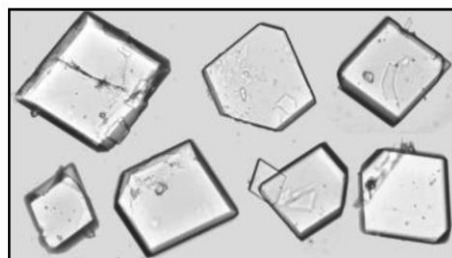
1-PTFE syringe filter

ساختار کوکریستال CL-20 و HMX نمایانگر چینشی است که در آن لایه‌های HMX در شکلی قرار دارند که شبیه پلی مورف β -HMX است که چگال‌ترین و پایدارترین فرم HMX خالص است. این ویژگی‌های کوکریستال CL-20 و HMX و ساختار لایه‌ای HMX در چندین کوکریستال‌های شناخته شده اخیر از HMX و ترکیبات غیر پرنرزی مشاهده شده است [۱۹]. برای مشخص کردن کوکریستال CL-20 و HMX جهت استفاده در کاربردهای انفجاری، حساسیت به وسیله آزمایشات ضربه در اثر سقوط با وزنه ۲/۵ کیلوگرمی و ۰/۵ میلی‌گرم نمونه اندازه‌گیری شده است. با این روش، احتمال ۵۰٪ آغازش برای CL-20، ۲۹ سانتی‌متر و برای β -HMX و کوکریستال ۵۵ سانتی‌متر به‌دست آمد. این نتیجه مهمی است با توجه به اینکه کوکریستال CL-20:HMX بیش از ۷۵ درصد وزنی دارای CL-20 است و بنابراین انتظار می‌رفت که حساسیت بالاتری نشان داده شود. توجه این مسئله می‌تواند به درجه پیوند هیدروژنی در کوکریستال ارتباط داشته باشد که نسبت به آنچه که در کریستال خالص HMX و CL-20 دیده شده افزایش یافته است. فاصله تماس O...CH در کوکریستال CL-20 و HMX بین پیوندهای هیدروژنی CH بسیار کم است و بیانگر زاویه نسبتاً بالایی از پیوند هیدروژنی است. تماس‌های O...CH، β -HMX و CL-20 به‌طور قابل توجهی طولانی‌ترند در این زمینه باید توجه داشت که پیوندهای هیدروژنی با طول یکسان عامل‌های مهمی در کاهش حساسیت مواد پرنرزی هستند. سرعت انفجار کوکریستال CL-20 و HMX ۹۴۲۴ m/s با استفاده از Cheetah 0.6 محاسبه شده است. کوکریستال CL-20 و HMX انتظار می‌رود که ماده غیر دودزا باشد. CL-20 دارای موازنه اکسیژن ۱۱/۹۵٪- و کوکریستال CL-20 و HMX دارای موازنه اکسیژن ۱۳/۶۵٪- است. در نهایت این مواد در مسیری که حرکت می‌کنند دود کمی دارند.

بنابراین کوکریستال CL-20 و HMX با قدرت انفجاری بالا و حساسیت خوب مکانیکی، نسبت به β -HMX که در حال حاضر استفاده می‌شود به‌دست آمد، همچنین دارای موازنه اکسیژن بالاتری است. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که این کوکریستال یک گزینه مناسب برای جایگزینی HMX باشد [۱۸ و ۲۰].

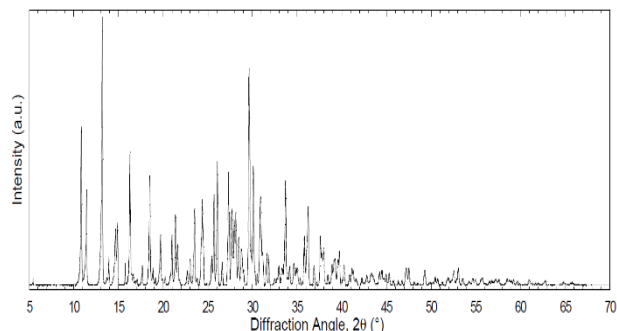
۲-۴- کوکریستال دی استون دی پراکسید (DADP) و تری هالو تری نیترو بنزن

در تحقیق دیگری که توسط لندنبرگر و همکاران [۱۹] انجام شد کوکریستال پرنرزی دی استون دی پراکسید / تری هالو تری نیترو بنزن مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۱۵)). DADP یک ماده پرنرزی اولیه است. سنتز آسان و ارزان قیمت بودن آن موجب شده که بسیار مورد توجه قرار گیرد. لیکن این ماده دارای پایداری کم، چگالی پایین، قدرت انفجاری پایین و حساسیت بسیار بالا است که همین مشکلات استفاده از آن را محدود کرده است.



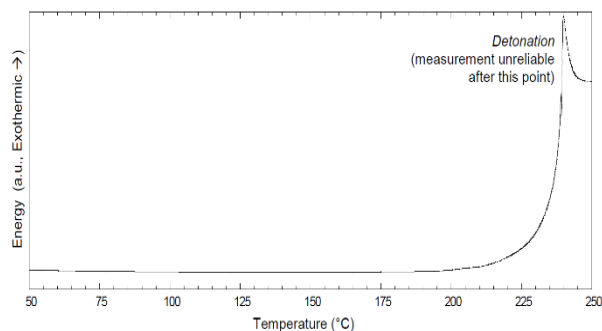
شکل ۱۲- ساختار کوکریستال CL-20 و HMX [۱۶].

کوکریستال CL-20 و HMX با کیفیت بالا با تبخیر آهسته از محلول ۲-پروپانول اشباع در دمای محیط رشد می‌کنند و ساختار کریستالی به وسیله PXRD (شکل (۱۳)) مشخص می‌شود. چگالی کریستالوگرافی کوکریستال CL-20 و HMX به‌طور مطلوبی بالا است (۲/۱۱۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب در ۹۵ K یا ۱/۹۴۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب در دمای اتاق).

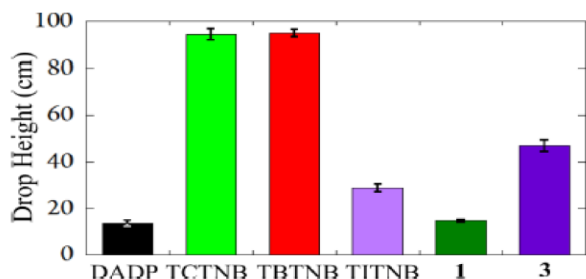


شکل ۱۳- الگوی PXRD کوکریستال CL-20 و HMX [۱۶].

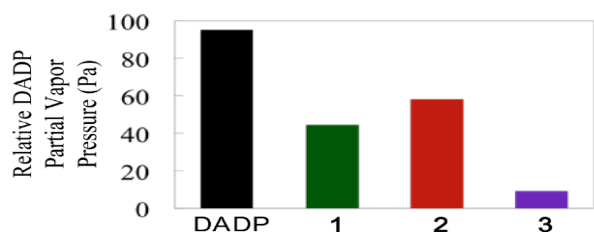
بیشترین پایداری ترمودینامیکی را اشکال خالص ϵ -CL-20 و β -HMX دارند که هر دو در آزمایشات با تبخیر حلال به کوکریستال CL-20 و HMX تبدیل شده‌اند و از همه اشکال خالص خود یعنی CL-20 و HMX پایداری حرارتی بیشتری دارد. DSC نشان می‌دهد (شکل (۱۴)) که کوکریستال CL-20 و HMX ذوب نمی‌شود اما در 235°C شروع به تجزیه شدن می‌کند و با توجه به اینکه انفجار در 241°C رخ می‌دهد شبیه به CL-20 خالص است.



شکل ۱۴- منحنی DCS مربوط به کوکریستال CL-20 و HMX [۱۶].



شکل ۱۶- مقایسه حساسیت به ضربه کوکریستال DADP و TCTNB (1)، کوکریستال DADP و TBTNB (2) و کوکریستال DADP و TITNB (3) با کوکریستال‌های اولیه [۱۹].



شکل ۱۷ - مقایسه فشار بخار نسبی کوکریستال‌های DADP و TCTNB (1)، کوکریستال DADP و TBTNB (2) و کوکریستال DADP و TITNB (3) با ماده DADP [۱۹].

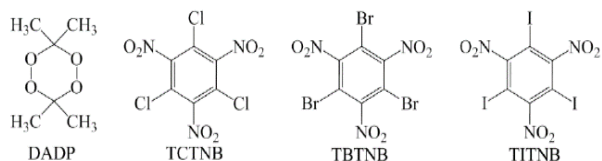
۳- نتیجه‌گیری

کاربرد تکنولوژی جدید کوکریستالیزاسیون در حوزه مواد پرنرژي باعث بهبود خواص این مواد می‌شود. از جمله مهم‌ترین خواصی که توسط دانشمندان این حوزه از مواد مورد مطالعه قرار گرفته و گزارش شده است، افزایش سرعت انفجار، افزایش فشار انفجار، کاهش حساسیت، افزایش موازنه اکسیژن، کاهش فشار بخار، کاهش اسیدیته، افزایش ضریب چینش، افزایش پایداری حرارتی و افزایش سهولت در جریان پذیری مواد و در نتیجه سهولت در بارگیری آن‌ها است. استفاده از تکنولوژی جدید کوکریستالیزاسیون به‌منظور طراحی مولکول‌های ایده‌آل جدید در سالیان اخیر به شدت مورد اقبال دانشمندان در حوزه‌های طراحی داروهای جدید و مولکول‌های پرنرژي بوده است.

طراحی و سنتز درشت مولکول‌های جدید با استفاده از روش کوکریستالیزاسیون، مستلزم شناخت کافی از رابطه میان ساختار ترکیبات، برهم‌کنش‌های درون و بین مولکولی و ارتباط میان این نیروها با خواص فیزیک و شیمیایی این مواد است. بنابراین تحقیقات در این زمینه، موجب توسعه دانش ساختار شیمیایی مولکول‌های مواد پرنرژي خواهد گردید که خود زمینه خلق ایده‌های جدید را فراهم خواهد نمود.

کوکریستالیزاسیون این ماده با TCTNB^۱ هم‌چگالی را افزایش می‌دهد، هم فشار بخار آن را کاهش داده و در نتیجه پایداری آن را بالا برده و حساسیت به ضربه آن را بسیار کاهش می‌دهد [۱۹].

جهت تهیه این کوکریستال DADP و TBTNB به سیکلو هگزان اضافه می‌شود و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده می‌شود. سپس ۱۰ دقیقه با دمای ۸۰°C گرما می‌بیند تا جامدات کاملاً حل شوند. محلول فیلتر شده و به تدریج در دمای اتاق سرد می‌شود و کوکریستال‌ها تشکیل می‌شوند.



شکل ۱۵- ساختار مولکولی DADP, TBTNB, TCTNB و TITNB [۱۹].

کوکریستال DADP و TCTNB با نسبت ۱:۱ و کوکریستال DADP و TITNB با نسبت ۱:۳ به همین روش تهیه می‌شوند با این تفاوت که در تهیه آن‌ها از حلال استونیتریل استفاده شده است [۱۹].

به دلیل بیشتر بودن الکترونگاتیویته کلر از برم و ید، تجمع بار مثبت در تری کلرو تری نیترو بنزن بیشتر روی حلقه تری نیترو بنزن متمرکز شده است تا در اطراف مولکول و روی اتم‌های هالوژن (برعکس دو مولکول دیگر). بنابراین DADP در کوکریستال با TITNB و TBTNB بیشتر تمایل به برهم‌کنش با سطح این مولکول‌ها دارد. یعنی برهم‌کنش بین مولکولی در این دو کوکریستال بیشتر از حالتی است که کلر وجود دارد. همین مسئله باعث شده تا حساسیت به ضربه در کوکریستال TITNB/DADP بسیار کاهش یابد. در جدول (۳) چگالی کوکریستال‌ها با حالت خالص آن‌ها و در شکل‌های (۱۶ و ۱۷) حساسیت به ضربه و فشار بخار نسبی آن‌ها مقایسه شده است [۱۹].

جدول ۳- مقایسه چگالی و ضریب چینش کوکریستال DADP و TCTNB (1)، کوکریستال DADP و TBTNB (2) و کوکریستال DADP و TITNB (3) با کوکریستال‌های اولیه [۱۹].

ترکیب	چگالی (g/cm ³)	ضریب چینش (%)
1	۱/۵۵	۷۲/۸
2	۱/۹۴	۷۴/۸
3	۲/۲۶	۸۴/۲
DADP	۱/۳۱	۷۹/۶
TCTNB	۱/۹۲	۷۴/۷
TBTNB	۲/۴۰	۶۹/۶
TITNB	۲/۸۲	۶۸/۴

1- 1,3,5-trichloro-2,4,6-trinitrobenzene (TCTNB)

مراجع

- [1] Aitipamula, S.; Pui, S. C.; Reginald, B. H. T. "Polymorphism in Cocrystals: A Review And Assessment of its Significance"; *Cryst. Eng. Comm.* 2014, 17, 3451-3465.
- [2] Christer, B. A.; Prashant, D. C. "Cocrystals: Synthesis, Structure, and Applications"; John Wiley & Sons: 2012.
- [3] Jiaheng, Z.; Jean'ne, M. S. "Time for Pairing: Cocrystals as Advanced Energetic Materials"; *Cryst. Eng. Comm.* 2016, 18, 6124-6133.
- [4] Jin, P. S.; Xiao, H. D.; Qing, P. L.; Yong, Z.; Qiaoliang B.; Yong, J. M.; Chong, H. P. "Preparation and Characterization of a Novel Cocrystal Explosive"; *Cryst. Growth. Des.* 2011, 11, 1759-1765.
- [5] Yu, M.; Liya, M.; Hongzhen, L.; Chaoyang, Z. "Enhancing Intermolecular Interactions and Their Anisotropy to Build Low Impact Sensitivity Energetic Crystals"; *Cryst. Eng. Comm.* 2017, 19, 3145-3155.
- [6] Christopher R. T.; Graeme, M. D. "Evaluating the Energetic Driving Force for Co-Crystal Formation"; *Cryst. Growth. Des.* 2018, 18, 892-904.
- [7] David, D.; Martin, R.; Manfred B.; Dmitry, C.; Denis, S.; Dimitri, A. I. "Smart Energetic Nano-Sized Co-Crystals: Exploring Fast Structure Formation and Decomposition Processes"; *Cryst. Growth. Des.* 2016, 1, 432-439.
- [8] Arab Fashapoyeh, M.; Shahrabi, M. M.; Eshtiagh-Hosseini, H. "Recent Advances in Crystal Engineering from Nanoscience Views: A Brief Review"; *Nanochem Res.* 2017, 21, 71-85.
- [9] Spitzer, D.; Risse, B.; Schnell, F.; Pichot, V.; Klaumünzer, M.; Schaefer, M. R. "Continuous Engineering of Nano-Cocrystals for Medical and Energetic Applications"; *Sci. Rep.* 2014, 4, 6575.
- [10] Zongwei, Y.; Hongzhen, L.; Xiaoqing, Z.; Chaoyang, Z.; Hui, H.; Jinshan, L.; Fude, N. "Characterization and Properties of a Novel Energetic-Energetic Cocrystal Explosive Composed of HNIW and BTF"; *Cryst. Growth. Des.* 2012, 12, 5155-5158.
- [11] Zongwei, Y.; Hongzhen, L.; Hui, H.; Xiaoqing, Z.; Jinshan, L.; Fude, N. "Preparation and Performance of a HNIW/TNT Cocrystal Explosive"; *Propellants Explos. Pyrotech.* 2013, 38, 495-501.
- [12] Haobin, Z.; Changyan, G.; Xiaochuan, W.; Jinjiang, X.; Xuan, H.; Yu, L.; Xiaofeng, L.; Hui, H.; Jie, S. "Five Energetic Cocrystals of BTF by Intermolecular Hydrogen Bond and π -stacking Interactions"; *Cryst. Growth. Des.* 2013, 13, 679-687.
- [13] Bolton, O.; Matzger, A. J. "Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 8960-8963.
- [14] Bennion, J. C.; Chowdhury, N.; Kampf, J. W.; Matzger, A. J. "Hydrogen Peroxide Solvates of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazaisowurtzitane"; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13118-13121.
- [15] Kent, R. V.; Wiscons, R. A.; Sharon, P.; Grinstein, D.; Frimer, A.; Matzger, A. J. "Cocrystal Engineering of a High Nitrogen Energetic Material"; *Cryst. Growth. Des.* 2018, 1, 219-224.
- [16] Bolton, A.; Simke, L. R.; Pagoria, F. F.; Matzger, A. J. "High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Cocrystal of CL-20: HMX"; *Cryst. Growth. Des.* 2012, 12, 4311-4314.
- [17] An, C.; Li, H.; Ye, B.; Xu, C.; Wang, J. "Preparation and Characterization of Ultrafine HMX/TATB Explosive Co-crystals"; *Cent. Eur. J. Energetic Mater.* 2017, 14, 876-887.
- [18] An, C.; Li, H.; Ye, B.; Wang, J. "Nano-CL-20/HMX Cocrystal Explosive for Significantly Reduced Mechanical Sensitivity"; *J. Nanomater.* 2017, 17, 7-10.
- [19] Landenberger, L.B.; Bolton, O.; Matzger, A. J. "Energetic-Energetic Cocrystals of Diacetone Diperoxide (DADP) Dramatic and Divergent Sensitivity Modifications via Cocrystallization"; *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 5074-5079.