

文章编号: 1006-9941(2004)03-0189-04

多硝基立方烷研究进展

姬月萍, 王伯周, 张志忠, 刘 愆, 朱春华

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 综述了具有立体笼状骨架的新一类多硝基立方烷含能物质的合成、性能及研究进展。多硝基立方烷中, 八硝基立方烷能量高, 感度低, 热稳定性好。

关键词: 有机化学; 多硝基立方烷; 炸药; 综述

中图分类号: O62

文献标识码: A

1 引言

硝基立方烷是20世纪80年代初才开始合成的一类新含能物质。这类物质具有紧密封闭的立方体笼状骨架, 立方体骨架的各个面由碳原子环组成。它们密度高, 分子张力大, 生成热大, 爆速、爆压值高, 而感度低^[1], 因此, 美国军方对其开展了大量的合成与性能研究, 并取得了明显的进展和成绩。目前, 美国的研究者们已先后合成出二~八多硝基立方烷^[2], 其中八硝基立方烷的成功合成代表了高安定性、高能量炸药合成研究的最新进展, 也是继CL-20之后的又一种最新最好的合成炸药。硝基立方烷衍生物的研究机构主要集中于美国, 我国于永忠教授于上个世纪80年代末也曾涉足过此方面的研究^[3]。本文将主要论述多硝基立方烷的合成及性能。

2 立方烷

碳氢化合物(CH)₈被命名为立方烷, 它的骨架是一个立方体形^[6], 在这个立方体的每个角上有一个碳原子并带一个氢原子, 其余的与其相邻的三个碳原子相连接, 三个碳原子内夹角是90°, 与一般的碳氢化合物中的sp³杂化碳即四价碳的标准夹角109.5°^[2]相比差的较远。这种与正常值的偏差必然蕴含巨大的能量。

立方烷及立方烷体系首次于1964年在芝加哥大学成功合成^[6]。它的晶体像一个小菱形, 其X射线衍射表明^[4,6]: 它的分子结构有着高度的对称性, 密度为

1.29 g·cm⁻³, 是已知的最致密的碳氢化合物之一; 它的C—C键长为1.551 Å与环丁烷的1.548 Å相近, C—H键长为1.01 Å; 张力能为656.26 kJ·mol⁻¹, 为目前已知所有化合物之冠; 它的标准生成焓为620 kJ·mol⁻¹^[3]。立方烷及其大多数衍生物出奇的稳定, 气相中立方烷的热分解反应能很大, 230~260 °C时其值大约为180 kJ·mol⁻¹, 所以, 立方烷母体在温度高于200 °C时才会慢慢分解。理论计算表明^[1,5]: 从一硝基到八硝基的取代, 依次增加立方烷骨架的稳定性, 因此, 多硝基立方烷不仅应有高的能量密度, 也有较低的感度。有研究者^[2]对多硝基立方烷进行了合成及性能研究, 证实了上述理论计算结果, 从而使多硝基立方烷更加被青睐。

3 多硝基立方烷的合成

芳香族以及其它一些不饱和体系硝化(如硝基取代氢)是众所周知的反应, 然而, 对立方烷的硝化而言, 上述硝化方法是完全不适宜的。大多数情况下, 饱和体系中的硝基是通过功能基团间的转换引入的, 一般顺序是: 先将氢转换成羧基, 然后通过一种变形或其他可重排基元将羧基转成氨基, 最后将氨基氧化变成硝基。

3.1 二硝基立方烷的合成

早在1964年Eaton^[8]教授就经七步反应合成了二硝基立方烷的前身——二羧基立方烷, 1984年才以二羧基立方烷为原料经三步合成了1,4-二硝基立方烷^[7](得率40%)。他先将二羧基立方烷转变为立方烷的二氨基甲酸酯, 用酸将上述酯水解为二氨基立方烷, 最后用过苯甲酸将二氨基立方烷氧化为二硝基立方烷。

收稿日期: 2003-07-01; 修回日期: 2003-12-06

作者简介: 姬月萍(1963-), 女, 硕士研究生, 高级工程师, 从事含能材料合成研究。

同年格里芬教授也合成了1,4-二硝基立方烷,他用二羧基立方烷经过四步反应完成。他的方法与Eaton教授的不同之处在于,在得到二氨基立方烷之前,先生成酸性卤化物和异氰酸盐。后来,格里芬教授又合成了1,3-二硝基立方烷,具体方法是从三羰基铁同2,5-二溴苯醌开始,通过加合作用、闭笼及环缩反应等三步合成了1,3-二硝基立方烷^[1]。

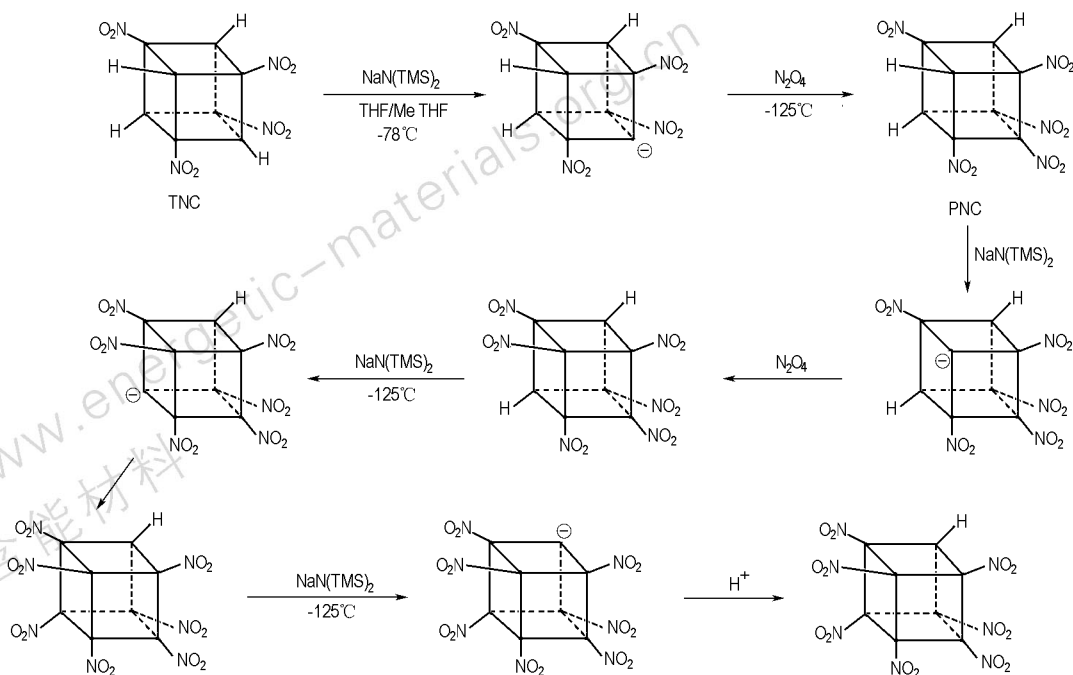
3.2 四硝基立方烷的合成^[2,11,12]

1987年Eaton^[9]教授和乌利加^[10]教授分别合成了1,2,4,5-四羧基立方烷和1,2,3,7-四羧基立方烷,这为四硝基立方烷的成功合成提供了物质基础。1993年Eaton教授又合成了1,3,5,7-四羧基立方烷,并以此为原料制得了相应的1,3,5,7-四硝基立方烷(TNC)。具体合成步骤是:将四羧基立方烷24 mg加入到3 ml 乙醚中,室温搅拌下加入2 ml 亚硫酸氯反应2 h。然后不加热除去过量的反应试剂及溶剂,再向此反应产物中加入5 ml 干燥过的氯甲烷(含有1.5 ml 三甲基叠氮硅烷),并于室温搅拌2 h后,真空除去溶剂及过量的反应试剂得到油状的四硝基叠氮产物,此产物于6 ml 干燥的氯仿中回流1.5 h,除去溶剂得固体四异氰酸酯中间体,然后用50 ml 二甲基二氧杂丙环(~0.05 M)的含水丙酮处理夜,溶剂挥发后得黄色固体,用色谱快速分离得7 mg 1,3,5,7-四硝基立方烷(得率30%),熔点270 °C。

3.3 五~八硝基立方烷的合成

芝加哥大学的研究者对四硝基立方烷的盐进行了阴离子定位硝化,但未获得有实用价值的得率^[2]。后来,一种新的硝化技术——界面硝化在芝加哥被报道后^[13,14],这才给五~八硝基立方烷的合成带来了曙光。界面硝化就是将被硝化的阴离子盐溶液冷却至玻璃态,再将固体硝化剂 N_2O_4 沉积在它的表面,当这种玻璃态接近熔化时,两种反应物间就开始相互作用而发生硝化反应。界面硝化技术已成功用于四硝基立方烷的钠盐向五硝基立方烷(PNC)转化,五硝基立方烷的酸性是四硝基立方烷的近千倍,并且它的钠盐可以再通过界面硝化转化为六硝基立方烷(HNC),HNC是一种强酸性化合物,对它继续进行界面硝化进而形成七硝基立方烷^[2]。其具体步骤是:

以1:1的四氢呋喃/甲基四氢呋喃为溶剂,在 $NaN(TMS)_2$ 的存在下,于-78 °C使四硝基立方烷形成钠盐后,再将溶液冷却到-125 ~ -130 °C之间,就可得到一非常粘稠的液体,然后强力搅拌下,将冷却好的过量 N_2O_4 加入到上粘稠液体中,一分钟后,用冷冻的硝酸-醚溶液将上硝化反应终止,再将整个反应混合物加入到水中,结晶分离可以得到74%的七硝基立方烷(NMR,95%)。此过程几乎可以将TNC(1 g)完全转化成七硝基立方烷(HpNC),收集母液还可以得到五硝基或六硝基立方烷。其反应过程如下:



以上反应过程以形成七硝基立方烷结束,而并未得到八硝基立方烷,再使用过量的硝化试剂(N_2O_4 或其它硝化剂),也没有任何生成八硝基立方烷的迹象。后来有理论分析认为^[13,14]:七硝基立方烷的阴离子对于 N_2O_4 的硝化是非常稳定的(七硝基立方烷的酸性太大),这导致使用了强氧化剂氯化亚硝酰。将过量的氯化亚硝酰($NOCl$)加入到七硝基立方烷锂盐的二氯甲烷溶液中,于 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行臭氧化作用,生成了八硝基立方烷,分离后得率为45%~55%^[15]。八硝基立方烷是20世纪60年代就被提出的硝基化合物,直到1999年才被首次合成出来。

4 多硝基立方烷的性质^[2,11,13,16]

由于受硝基强拉电子诱导效应的影响,多硝基立方烷均具有较强的酸性(八硝基除外),它们都是稳定的,高密度的晶体化合物。有资料报道^[1],二硝基立方烷的密度是 $1.66\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生成热为 $552.66\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆压 $20\ 500\text{ MPa}$,热分解点大于 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 。四硝基立方烷

是一高密度的结晶固体,其密度高达 $1.814\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 之前不熔化,之后则分解而不爆炸。四硝基立方烷最使人兴奋的特性是它的酸性,经测定其 pK_a 约为21,比立方烷本身的酸性大10倍。硝基立方烷的阴离子能稳定存在,因而其盐很容易形成。

七硝基和八硝基立方烷的热分解点都大于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。七硝基立方烷是无色结晶,X射线衍射分析证实了七硝基立方烷的结构,并给出了其准确密度 $2.028\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($21\text{ }^\circ\text{C}$)。八硝基立方烷是白色固体,八硝基立方烷试样用榔头击打不爆炸。样品保存14个月没有发生变化。它能微溶于己烷中,易溶于极性的有机溶剂中。多晶型八硝基立方烷的密度是 $1.979\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比计算值 $2.06\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 偏低。采用X射线衍射对多硝基立方烷进行结构分析后断言:八硝基立方烷最稳定的晶体密度在 $2.19\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上。表1列出了多硝基立方烷的硝基数与密度(ρ)、生成热(ΔH_f)、氧平衡及爆压(p)的关系。

表1 多硝基立方烷的性能^[1]
Table 1 Properties of polynitro cubane

nitro number	molecular formula	molecular weight	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	p/MPa	oxygen balance
2	$C_8H_6N_2O_4$	149	1.66	552.66	20500	-1.23
3	$C_8H_5N_3O_6$	239	1.78	519.16	27000	-0.84
4	$C_8H_4N_4O_8$	284	1.87	481.48	32300	-0.56
5	$C_8H_3N_5O_{10}$	329	1.94	447.99	40600	-0.36
6	$C_8H_2N_6O_{12}$	347	2.00	410.31	40600	-0.21
7	$C_8HN_7O_{14}$	419	2.06	376.81	43900	-0.09
8	$C_8N_8O_{16}$	464	2.10	339.13	46700	0

由表1中数据可见,当硝基数增多时,由于氧平衡的改进及密度的提高,爆压逐步提高,八硝基立方烷的爆压和密度均达到最大值。

二~七硝基立方烷能量高,但它们的强酸性可能会制约其应用。尽管八硝基立方烷具有高度的对称性、极高的致密度、巨大的能量及非常低的感度,然而目前的制备方法非常复杂。因此就其合成来说,它是一种非常昂贵的化合物。所以,寻找经济的合成路线将是八硝基立方烷研究的焦点。庆幸的是已有研究者提出了利用二硝基乙炔的四环化反应来制备八硝基立方烷的设想,并对其可能性进行理论计算得到了惊人的

结果。也许随着技术的进步会提供一种简单便宜的方法来生产多硝基立方烷。

5 结束语

立方烷二~八多硝基衍生物已被美国Eaton教授等人先后成功合成,其中八硝基立方烷是高能量密度物质中能量密度最高的化合物。它的合成代表了炸药研究的最前沿。八硝基立方烷虽具有高能量、低感度及热稳定性好的优良特点,但它从提出到成功合成经过了近几十年的历程,且目前的制备需要现代化的技术手段才能完成,所以,寻求经济的合成路线将是其研

究的热点,同时以笔者愚见八硝基立方烷的实际应用还相当遥远。

参考文献:

- [1] 宁培毅. 多硝基立体笼状化合物——高能炸药合成的新进展[R]. 二零研究所,1988.
- [2] Philip E Eaton, MAO Xi-zhang. Octanitrocubane - A new nitrocarbon[J]. *Prop. Expl. Pyro.*, 2002, 27: 1-6.
- [3] 苏壮. 关于多面体烷类化合物合成的研究[M]. 北京: 北京理工大学, 1989.
- [4] Shubert W, Yoshimine M, Pacansky J, et al. Ab initio self-consistent field calculations on the structure of cubane, cubene, and the cubyl radical [J]. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85: 1340.
- [5] Alster J, Dewar M J S. Calculation of molecular properties for polynitrohydrane Molecules [A]. In working group meeting on high energy molecules[C], Hieton Head Sc., 28-29. April. 1981.
- [6] Eaton P E. For a review and references to the synthesis, properties and chemistry of the cubane [J]. *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, 1992, 104: 1447-1462.
- [7] Eaton P E, Ravishankar B K. Synthesis of 1,4-dinitrocubane[J]. *J. Org. Chem.*, 1984, 49: 185-186.
- [8] Eaton P E, Thomas W Cole. The cubane system[J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86(5): 962-963.
- [9] Gearge Berens, Fred Kaplan. Synthesis of tricarbonyliron complexes of functional 1,2-disubstituted cyclobutadienes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(24): 7076-7085.
- [10] Solott G P, Jack Alster, Gilbert E E, et al. Research towards novel energetic materia [J]. *J. Energ. Mater.*, 1986, 4: 5-28.
- [11] Eaton P E, Xiong Y, Gilardi R. Systematic substitution on the cubane-nucleus. Synthesis and properties of 1,3,5-trinitrocubane and 1,3,5,7-tetranitrocubane[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 1095-10202.
- [12] Lukin K A Li, Jianchange Li, Eaton P E, et al. Synthesis and chemistry of 1,3,5,7-tetranitrocubane including measurement of its acidity, formation of O-nitro anions, and the first preparation of pentanitrocubane and hexanitrocubane[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 9591-9602.
- [13] Lukin K A, J Li, Eaton P E, et al. Direct metalation of 1,3,5,7-tetranitrocubane with amides of tin and lead. Preparation and chemistry of o-nitrostannanes and o-nitroplumbanes in the cubyl series[J]. *J. Org. Chem.*, 1997, 62: 8490-8596.
- [14] Tani k, Lukin K, Eaton P E, et al. Nitration of organolithiums and grignards with dinitrogen tetroxide: Success at melting interfaces[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 1476-1477.
- [15] Zhang M X, Eaton P E, Gilardi R. Hepta- and octanitrocubanes[J]. *Angew. Chemie. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39: 401-404.
- [16] Gorge A Olah. Chemistry of Energetic Materials[M]. Academic Press. Inc., San Diego, New York Boston, 1991.

Progress in Synthesis and Properties of Polynitro Cubanes

JI Yue-ping, WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, LU Qian, ZHU Chun-hua
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute Department of Applied Chemistry, Xi'an 710065, China)

Abstract: Polynitro cubanes are novel energetic compounds with carbocyclic cage. Synthesis and properties are reviewed. Octanitrocubane is an explosive with high energy, low sensitivity and excellent thermal stability.

Key words: organic chemistry; polynitro cubane; explosive; review