

文章编号: 1006-9941(2005)04-0262-07

## 多硝基立方烷的合成、结构和性能研究进展

邱 玲, 许晓娟, 肖鹤鸣

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 详细阐述了目前国内外在多硝基立方烷及其相关领域开展的主要工作, 包括多硝基立方烷的合成、结构、物理化学性质和爆轰性能等方面的实验和理论工作, 对其研究进展和应用前景作了评介。

**关键词:** 有机化学; 多硝基立方烷; 合成; 结构; 性能; 综述

**中图分类号:** TJ55; O626

**文献标识码:** A

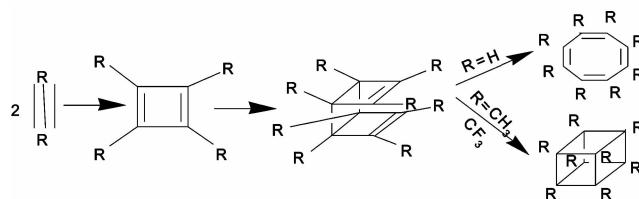
### 1 引 言

高技术 and 新型武器系统的发展对含能材料提出了新的要求, 推动了含能材料向高层次发展, 高能量密度材料 (HEDM) 正是为适应这一需求而出现的新概念。进入 20 世纪 90 年代后, 高能量密度材料的研究受到世界各国的高度重视, 国外在此领域取得了十分重大的进展和突破。近年来, 多硝基笼状化合物已逐渐成为新一代的高能量密度材料, 以八硝基立方烷 ONC 和六硝基六氮杂异伍兹烷 CL-20 为典型。这些化合物结构紧密, 具有三维笼状骨架, 每个分子由多个碳或氮杂环构成; 预测的输出能量比 HMX 大, 具有较好的热稳定性和较低的起爆感度。

立方烷最初合成于 20 世纪 60 年代初<sup>[1]</sup>, 结构和性质均很特殊, 具有 Oh 对称性, 分子中  $sp^3$  杂化的碳原子成键时, 键长和键角都极大地偏离了正常情况。具有如下典型特征: (a) 密度大; (b) 较高的生成热和张力能; (c) 良好的动力学稳定性。这些优异的综合性能立即引起了世界各国的广泛关注。本文系统地概述了立方烷硝基衍生物在合成方法、理论研究、物理化学性质和爆轰性能等方面的研究进展, 使人们对这一类新型的低感高能炸药有一个全面认识。

### 2 多硝基立方烷的合成

关于立方烷的合成, 化学家们首先想到的是关于由环丁二烯经分子内 [2 + 2] 光环加成来成立立方烷的热力学可行的理论, 并试图按照下列途径来合成:



然而, 这一途径只取得了有限的成功, 当  $R=H$  时, 未得到关环产物立方烷, 而得到环辛四烯, 而当  $R=CH_3, CF_3$  等基团时, 光环加成可以得到八取代的立方烷, 如: 八-(三氟甲基)立方烷, 八甲基立方烷及杂环立方烷等。

在 Conia 和 Salaun<sup>[2]</sup> 于 1963 年提出应用 Favorskii 重排作为形成高张力键的有效方法的设想之后, 立方烷化学之父、美国芝加哥大学教授 Eaton 和 Cole<sup>[3]</sup> 将有机化学的方法完美地结合起来, 于 1964 年首次成功地合成成立方烷衍生物——1,4-二羧酸立方烷 (见图 1), Favorskii 重排反应的应用是其成功的关键, 并由此打开了立方烷合成的序幕。这条路线在当时来说, 可谓设计巧妙、构思新颖, 但步骤较长和产率偏低。同年, Eaton 和 Cole<sup>[1]</sup> 应用 Favorskii 重排反应首次合成成立方烷  $(CH)_8$  (见图 2)。

1970 年, Chapman 等人<sup>[4]</sup> 遵循 Eaton 的工作合成 1,4-二羧酸立方烷, 发现 2-溴环戊二烯酮的缩乙二醇容易制备而且能够发生二聚, 提出了一条新的路线。这条路线把合成 1,4-二羧酸立方烷的步骤减少到五步, 并且产率有所提高 (由原来的 3% 提高到 25%)。

然而, 多硝基立方烷的合成是比较复杂和困难的。在立方烷被合成二十年后, Eaton 和 Shankar 等人<sup>[5]</sup> 于 1984 年首次利用 1,4-二羧酸立方烷为原料, 经过酰胺化、氧化等步骤得到目标产物——1,4-二硝基立方烷 (见图 3), 产率为 40%。随后在 1988 年, Eaton 和 Wicks<sup>[6]</sup> 又研究出合成 1,4-二硝基立方烷的新路线, 将产率由原来的 40% 提高到 66%。

收稿日期: 2004-12-21; 修回日期: 2005-05-18

基金项目: 中国工程物理研究院自然科学基金资助 (批准号: 99050330)

作者简介: 邱玲 (1980-), 女, 博士生, 从事应用量子化学和分子材料研究。

通讯联系人: 肖鹤鸣 e-mail: xiao@mail.njust.edu.cn

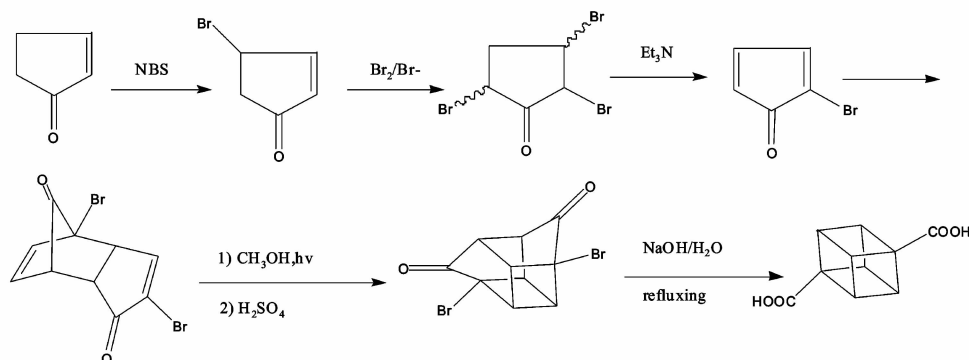


图1 1,4-二羧酸立方烷的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for cubane-1,4-dicarboxylic acid

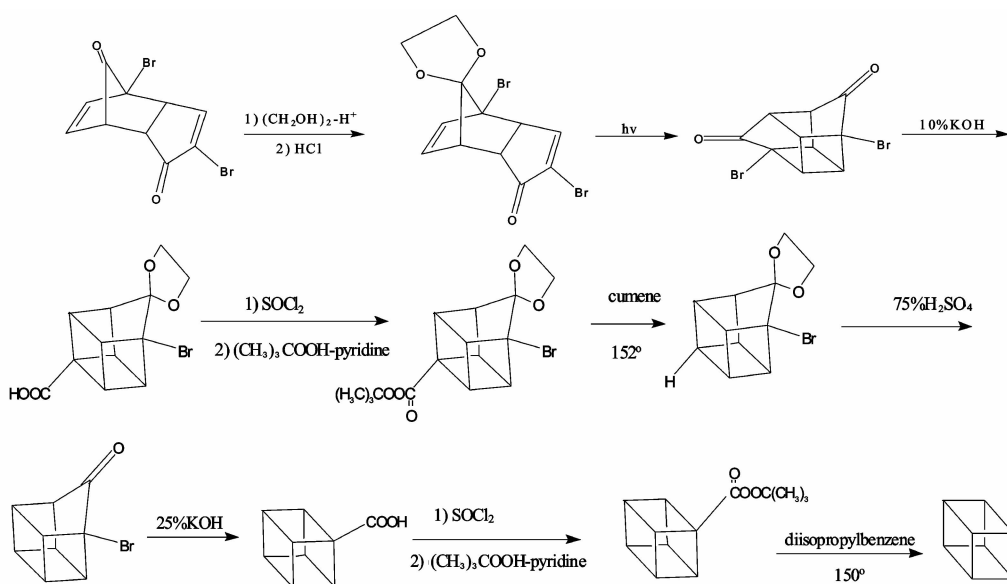


图2 立方烷合成路线

Fig. 2 Synthetic route for cubane

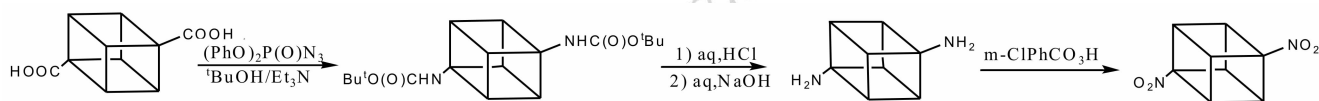


图3 1,4-二硝基立方烷的合成路线

Fig. 3 Synthetic route for 1,4-dinitrocubane

1993年, Eaton等人<sup>[7]</sup>合成出1,3,5-三硝基立方烷和1,3,5,7-四硝基立方烷。Eaton利用4-氰基立方烷酰胺的金属化过程,使金属原子(Hg)取代酰胺邻位的氢,然后再进一步金属交换,将Hg衍生物高收率地转化为相应的锂及镁的衍生物,将其转换为羧基。这些羧基衍生物分别经过多步反应合成出1,3,5-三羧酸立方烷和1,3,5,7-四羧酸立方烷,然后再经过叠氮化和 Curtius 重排、氧化等步骤制得1,3,5-三硝基立方烷和1,3,5,7-四硝基立方烷。

1996年, Lukin等人<sup>[8]</sup>制得第一个含有邻位硝基的立方烷衍生物——1,2,3,5,7-五硝基立方烷,同时也制得1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷。他们摸索出两条合成路线,但都比较复杂,皆以早期合成的1,3,5,7-四硝基立方烷(TNC)为原料。第一种方法是在 $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的四氢呋喃(THF)中,用过量的 $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 处理四硝基立方烷后,生成单阴离子立方烷,将溶液冷却到 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,迅速向其中加入大量的 $\text{N}_2\text{O}_4$ ,然后加热,制得1,2,3,5,7-五硝基立方烷,产率达60%。合成

1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷的方法与合成 TNC 类似。利用 PNC 为原料,经  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  处理生成单阴离子立方烷,再在 THF 中与  $\text{N}_2\text{O}_4$  发生硝化反应,制成 1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷,产率 30%<sup>[8]</sup>。第二种方法是利用 1,3,5,7-四硝基立方烷的金属化过程,首先制得金属铅的衍生物,再在  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  的二氯甲烷中,用过量的  $\text{N}_2\text{O}_4$  处理得到 1-亚硝基四硝基立方烷(或 1,3-二亚硝基四硝基立方烷),然后再在丙酮/二氯乙烷(1/5)中,用臭氧氧化,制成 1,2,3,5,7-五硝基立方烷(或 1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷),产率达 70%

(1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷的产率为 24%),这与第一种方法制得产物的产率基本一致<sup>[9,10]</sup>。

早在 1993 年, Bashir-Hashemi 等<sup>[11,12]</sup>就报道了用光化学方法能够有效地合成一些多羧立方烷衍生物,如立方烷-1,3-二羧酸,1,4-二羧酸及 1,3,5,7-四羧酸等。但直到 1996 年,他们<sup>[13]</sup>才利用这种方法合成出 1,3,5,7-四硝基立方烷和 1,3,5,7-四硝基金刚烷(见图 4); 1997 年, Lukin 等人<sup>[14]</sup>也利用光化学方法很容易地合成了其它方法难以合成的多硝基立方烷,如 1,3,5-三硝基立方烷、1,3,5,7-四硝基立方烷和六硝基立方烷。

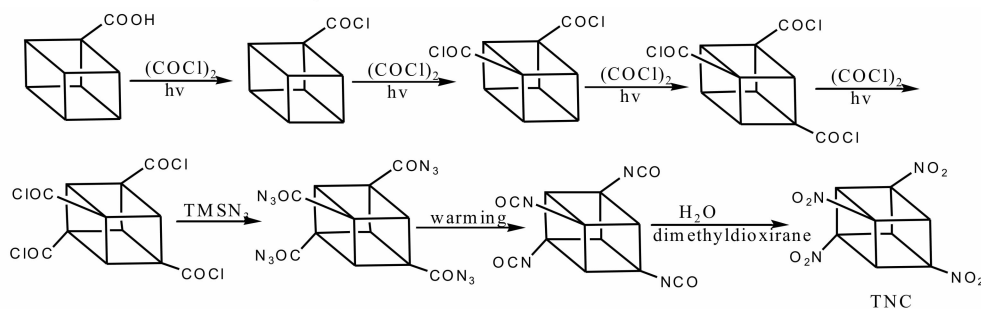


图 4 1,3,5,7-四硝基立方烷的光催化合成路线

Fig. 4 Synthetic route for 1,3,5,7-tetranitrocubane by photocatalysis

八硝基立方烷的合成极其复杂,直到 2000 年 Zhang 和 Eaton 等人<sup>[15]</sup>才成功地合成出七硝基立方烷和八硝基立方烷,终于实现了多年来用 8 个硝基取代立方烷分子中全部氢原子的设想。首先以立方烷或一硝基立方烷为原料,经多步合成 1,3,5,7-四硝基立方烷(TNC)。在  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  的四氢呋喃(THF)/甲基四氢呋喃(MeTHF)(1/1)中,用过量的  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  处理四硝基立方烷后,生成单阴离子立方烷,将溶液冷却到  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  得到清亮、粘稠的液体。搅拌加入  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,并迅速加入  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  的硝酸二乙酯,然后将混合物加入水,制成七硝基立方烷,产率可达 74%,再以七硝基立方烷为原料在  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  存在下于  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  与  $\text{NOCl}\cdot\text{O}_3$  反应合成出 ONC,产率达 45%~55%。

包括同分异构体在内,多硝基立方烷总共有 21 种化合物。上述已合成的多硝基立方烷分别是含有相同硝基数的异构体中最稳定的,它们的晶体结构、热分解温度、密度和熔点等重要性质已由实验测得<sup>[5,7,8,14-17]</sup>。其它多硝基立方烷因稳定性相对较差,合成更为困难。

### 3 多硝基立方烷的结构和性能

#### 3.1 晶体、分子和电子结构

起初关于多硝基立方烷晶体结构的研究报道较少,直到最近才有 Gilardi 等人<sup>[16,17]</sup>根据 X-ray 衍射实验公开报道了 1-硝基立方烷和 1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷的晶体结构:1-硝基立方烷和 1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷均属斜方晶系中的  $Pnma$  空间群,且每个晶胞中都含有四个独立的分子;前者的晶胞参数为  $a = 1.7507\text{ nm}$ ,  $b = 0.6584\text{ nm}$ ,  $c = 0.5832\text{ nm}$ ,后者为  $a = 1.3936\text{ nm}$ ,  $b = 1.08870\text{ nm}$ ,  $c = 0.84833\text{ nm}$ ,并且测得 1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷的晶体密度为  $1.931\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

本实验室居学海等<sup>[18]</sup>最近对八硝基立方烷晶体(ONC)进行了量子化学 DFT-B3LYP 水平严格的周期性理论计算研究,通过分析其能带结构、态密度、电荷分布和重叠布居数详细讨论了其化学性质和起爆机理,认为 C—C 键是其热解或爆炸引发键;同时还首次求得了 ONC 的理论晶格能 ( $-40.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )和晶体的弹性系数,这将有助于深入研究 ONC 以及其他立方烷硝基衍生物的物理化学和爆炸性质。

Hariharan 等人<sup>[19]</sup>较早运用量子化学方法研究了多硝基立方烷的分子结构,他们于1985年运用自编的 *ab initio* MODPOT/VRDDO/MERGE 程序计算研究了一系列多硝基立方烷(包括一硝基至八硝基立方烷的所有异构体)的分子结构,获得了一些关于多硝基立方烷分子几何、电子结构以及化合物稳定性等方面的结论。但当时受计算机技术的限制,其计算水平总体较低,故所获得的某些结论仍需高水平的计算结果加以进一步证实。此后还出现了一些有关计算报导,例如:1987年,Ritchie 等人<sup>[20]</sup>运用电子密度分布的分析方法研究了多硝基立方烷上硝基的电子密度及其它相关性质;Reed 等人<sup>[21]</sup>对部分立方烷硝基衍生物的电荷分布和动力学稳定性进行了预测;Kortus 等人<sup>[22]</sup>运用 NRLMOL 程序和 PBE 密度泛函方法研究了八硝基立方烷的电子结构和振动光谱等性质;Hrovat 等人<sup>[23]</sup>运用量子化学方法计算研究了八硝基立方烷分子中硝基基团之间的相互作用,发现八硝基立方烷分子中相邻硝基之间的排斥力因原子上电荷的重新分布而有所减小,这是八硝基立方烷能够稳定存在的一个重要原因。但上述计算多数只是针对个别多硝基立方烷(主要指八硝基立方烷)的分子结构、IR 谱、热力学性质以及爆炸性质等方面的计算<sup>[19-24]</sup>,缺乏对多硝基立方烷结构和性质的系统计算研究。

张骥<sup>[25]</sup>用量子化学方法对多硝基立方烷的结构-性能作出了较系统的理论研究。如用密度泛函理论系统计算研究了21种多硝基立方烷衍生物的分子几何构型和电子结构,得出一些重要结论:如多硝基立方烷分子中 C—C 和 C—N 键长受立方烷骨架上一NO<sub>2</sub>基的数目、位置、空间取向以及整个分子对称性等因素的影响较为显著;多硝基立方烷分子中所有 O 原子均带负电荷,所有 H 原子和 N 原子均带正电荷,所有与硝基直接相连的 C 原子上均带正电荷,而其余 C 原子上均带负电荷,且 C 原子上正、负电荷分布的对称性与所属分子中硝基基团分布的对称性基本一致,这有利于提高分子的稳定性等。

Hsieh 等<sup>[26]</sup>对立方烷及其硝基衍生物也进行了 DFT-B3LYP 理论计算研究,包括它们的分子几何构型、离子化能、原子化能、前线轨道能级、生成热和振动频率等。结果表明,随着多硝基立方烷分子中硝基数目的增加,离子化能越高;硝基立方烷的对称性越高,其可压缩性越好。

周歌等<sup>[27]</sup>利用 DFT-B3LYP 方法计算研究了15种立方烷硝基衍生物的分子内氢键,发现这些氢键都

是反常的蓝移氢键,影响了多硝基立方烷的电子结构、C—H 键伸缩振动频率和总能量。

### 3.2 红外振动光谱和热力学性质

红外振动光谱(IR)是分析和鉴定物质的有力手段。然而迄今为止,关于多硝基立方烷 IR 谱的实验研究报道较少,文献中仅有1,4-二硝基立方烷、1,3,5-三硝基立方烷和1,3,5,7-四硝基立方烷三种多硝基立方烷化合物在固相下的 IR 谱报道<sup>[6,7,28,29]</sup>,未见任何多硝基立方烷气相 IR 谱的实测报道。

近期张骥等<sup>[24,25]</sup>对一系列多硝基立方烷的 IR 谱进行了密度泛函理论计算,其理论计算值与实验值一致,发现多硝基立方烷的 IR 振动频率随着分子中硝基数目的增加,其总体上呈现规律性变化,但当立方烷骨架上硝基数大于6时,拥挤的硝基之间较强的相互排斥力有时会改变这些规律而出现反常现象。

此外,文献中至今也一直没有多硝基立方烷热力学性质的实验结果报道,直到最近张骥等<sup>[24,25]</sup>对一系列多硝基立方烷的热力学性质作了系统的理论计算研究。在298 K时,随着多硝基立方烷分子中硝基数目的增加,标准摩尔焓( $H_m^\circ$ )、标准摩尔热容( $C_{p,m}^\circ$ )和标准摩尔熵( $S_m^\circ$ )均线性地增加,且每个硝基对它们的平均贡献分别约为7.67 kJ·mol<sup>-1</sup>、38.74 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>和63.03 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

### 3.3 生成热

生成热是化合物的基本热力学性质,炸药的生成热是评价其爆炸性和安全性的重要因素。尽管一系列多硝基立方烷已被合成<sup>[5-7,14,15]</sup>,但一直没有多硝基立方烷的实验生成热报道,先前有关理论生成热的计算也多采用经验性的基团加和法或半经验 MO 方法。最近张骥等<sup>[30]</sup>运用 DFT-B3LYP 方法,结合半经验 MO 方法的系统校正,通过合理的等键反应设计精确计算了21种多硝基立方烷的生成热。揭示了多硝基立方烷的生成热随—NO<sub>2</sub>基数递变的特殊规律性,即当分子中硝基数从0增至3时,其生成热逐渐减少;从3增至4时,生成热略有增加;从4增至8时,生成热迅速且线性地增加。这表明基团加和法求生成热具有很大局限性。同时发现含有6~8个硝基的高硝化立方烷具有较高的生成热,意味着它们均属于非常有威力的高能材料。

张骥等还运用同样方法系统计算了多氰基立方烷、多异氰基立方烷以及多硝酸酯基立方烷共63种(3×21)立方烷衍生物的气相生成热,探讨了不同类型取代基对相关立方烷衍生物生成热的影响以及生成

热与对应分子结构之间的关联,从而为新型高能量密度材料(HEDM)的分子设计和寻求提供了基础数据和递变规律<sup>[31-33]</sup>。

### 3.4 动力学酸性

有关多硝基立方烷的动力学酸性研究很少,迄今只有 1,3,5,7-四硝基立方烷和 1,2,3,5,7-五硝基立方烷的动力学酸性  $pK_a$  实验值的报道<sup>[14,34]</sup>。众所周知,动力学酸性  $pK_a$  可用来衡量与碳相连的氢原子酸性的相对强弱,其值一般通过测量碱催化条件下的质子交换反应速率获得<sup>[35]</sup>,对许多有机化合物的合成具有重要的技术上的应用。例如,1997~2000 年很短的几年内,1,3,5,7-四硝基立方烷很高的动力学酸性<sup>[14]</sup>已被非常成功地应用到五、六、七和八硝基立方烷的合成<sup>[14,15]</sup>,其合成速度比过去低硝化立方烷的逐一合成要快得多。文献[34]中报道 1,3,5,7-四硝基立方烷实验测得的动力学酸性  $pK_a$  约为 21<sup>[14]</sup>,该酸性至少是立方烷本身酸性( $pK_a$  约为 41)的  $10^{20}$  倍;1,2,3,5,7-五硝基立方烷的动力学酸性约为 18,是 1,3,5,7-四硝基立方烷酸性的 1000 倍;此外,文献[34]还定性描述了 1,2,3,4,5,7-六硝基立方烷的动力学酸性比 1,2,3,5,7-五硝基立方烷的酸性更强,但该文没有定量比较它们酸性之间的相对强度。

至于有关多硝基立方烷动力学酸性的理论研究很少,只有张骥等<sup>[25]</sup>最近计算研究了多硝基立方烷的动力学酸性  $pK_a$  与 C—H 伸缩频率和碳轨道 s 成分三者之间的规律性联系,为多硝基立方烷动力学酸性  $pK_a$  值的理论估算提供了依据和新的方法。

### 3.5 热分解机理

热分解机理的研究对高能材料具有特别重要的意义,尤其是热分解引发反应(通常又为速率控制步骤)的确定,对判别高能化合物的热稳定性和感度更具有直接的作用。1985 年, Martin 等人<sup>[36]</sup>首次研究了立方烷的热解问题,在 230~260 °C 气相中进行实验,测得立方烷热分解引发反应的活化能高达  $(180.3 \pm 4.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,并且得出其最可能的热解机理为:在大量张力能释放的过程中,在高振动激发态处形成环辛四烯;1988 年, Garret 等人<sup>[37]</sup>首次对多硝基立方烷的热分解反应机理进行了理论研究;随后, Chapman 等人<sup>[38]</sup>于 1991 年运用 ab initio MRD-CI 方法计算研究了立方烷和多硝基立方烷键断裂问题;1997 年, Eremenko 等人<sup>[39]</sup>对多硝基立方烷热解时的能量参数、爆速爆压等性能进行了理论研究,发现当分子中硝基数超过 5 时,其爆轰性能超过 HMX,并且预

估了八硝基立方烷的爆轰性能。

Owens<sup>[40]</sup>运用不同的半经验 MO 方法计算研究了多硝基立方烷(包括立方烷,二硝基、四硝基、六硝基和八硝基立方烷衍生物)和多硝基氮杂立方烷(包括四氮杂立方烷,二硝基和四硝基四氮杂立方烷)的热分解反应机理,认为多硝基立方烷的热分解机理为立方烷骨架和中间产物(双自由基)中 C—C 键的先后连续均裂,且均裂第一个 C—C 键形成双自由基为热解引发步骤,也是热解速率控制步骤;多硝基氮杂立方烷的热分解机理和它类似。并且发现随着分子中硝基数的增多,热解放出的能量也随着升高。但他只粗略估计了热解的能垒,未对有关物态的分子几何构型进行振动分析,故不能确证所得能量最高点是否为真正的过渡态。此外,计算所得能量也未进行零点能校正。因此,他的计算结果不能解释许多实验事实。

张骥等<sup>[24,25]</sup>计算研究了立方烷、1,4-二硝基立方烷和八硝基立方烷在不同热分解路径时反应活化能,通过比较不同路径反应活化能的相对大小,确定其热解机理与 Owens<sup>[40]</sup>研究得出的结论一致。结果还表明,立方烷、1,4-二硝基和八硝基立方烷的热解引发反应计算活化能与其实验起始分解温度和起始分解压力平行一致,证明上述热解机理较为可信。同时还求得八硝基立方烷在 B3LYP/6-31G\* 水平下的热解引发反应活化能为  $155.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,进一步证明它感度较小、热稳定性较好,潜在着一定的研究开发价值。

### 3.6 爆轰性能

目前这方面的测试数据报道较少, Sollott 等人<sup>[41]</sup>于 1986 年首先运用 KJSM 方法计算研究了由计算机设计出的一系列多硝基立方烷的密度、生成热和爆轰压力,结果见表 1。

表 1 立方烷硝基衍生物的爆轰性能<sup>1)</sup>

Table 1 Detonation performance of nitro derivatives of cubane

compound	heat of formation /kJ · mol <sup>-1</sup>	density /g · cm <sup>-3</sup>	detonation pressure /GPa
2NC	551.76	1.66(1.66, 1.65)	20.5
3NC	518.32	1.78(1.74)	27.0
4NC	480.70	1.87(1.81)	32.3
5NC	447.26	1.94(1.96)	36.8
6NC	409.64	2.00	40.6
7NC	376.20	2.06(2.03)	43.9
8NC	338.58	2.10(1.98)	46.7

Note: 1) 2NC denotes dinitrocubane, the others are similar; Data in the parentheses are the experimental values taken from Refs. [5, 7, 8, 14, 15].

Eremenko 等人<sup>[42]</sup>计算研究了部分多硝基立方烷

衍生物(主要包括1,4-二硝基立方烷,1,3,5-三硝基立方烷,1,3,5,7-四硝基立方烷以及六硝基立方烷和八硝基立方烷)的能量参数,对多硝基立方烷的爆速爆压等性能进行了预估,发现当分子中硝基数超过4或5时,其爆轰性能比较好,几乎超过HMX;随后在1998年,Astakhov等人<sup>[43]</sup>也应用多种理论方法对八硝基立方烷的爆轰参数进行了理论研究;美国陆军武器研究发展和工程中心(ARDEC)依据Kamlet-Jacobs经验式对八硝基立方烷的爆轰性能作了预测,并和其他一些著名炸药进行了相应的比较,结果见表2<sup>[34]</sup>。

表2 ONC和其他著名炸药的爆轰性能对比<sup>1)</sup>

Table 2 Comparison of detonation performance of ONC and other known explosives

compound	density /g · cm <sup>-3</sup>	oxygen balance/%	detonation velocity /km · s <sup>-1</sup>	detonation pressure /GPa
ONC	2.1	0	10.1	50
TNT	1.6	-74	7.0	19
RDX	1.8	-22	8.8	33.8
HMX	1.9	-22	9.1	39.0
HNB	2.0	0	9.4	40.6
CL-20	2.0	-11	9.4	42.0

Note: 1) Detonation properties of other known explosives were taken from Ref. [44,45].

张骥等<sup>[24,25]</sup>基于量子化学计算生成热和密度,用Kamlet公式计算了八硝基立方烷晶体的爆轰性质。求得爆速和爆压分别为10.26 km · s<sup>-1</sup>和52.086 GPa,高于CL-20。这与前人研究得出的结论一致,进一步证明了八硝基立方烷确实属于新一代高能量密度材料(HEDM),潜在着一定的研究开发价值。

## 4 结论

本文对多硝基立方烷的合成、结构和性能的实验与理论研究工作作了综述。从目前的报道看,美国人作了大量的实验合成研究工作,其他国家相对较少;本实验室张骥等对多硝基立方烷的结构和性能作了较全面、系统的理论计算研究。

多硝基立方烷具有能量高,密度大,稳定性较好等特点,有一定应用前景,从其中可寻求品优高能量密度材料(HEDM)。若能在合成路线上再作改进,降低成本,则可能具有一定实际的应用价值。

### 参考文献:

[1] Eaton P E, Cole T W. Cubane [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86 (15): 3157 - 3158.

- [2] Conia J M, Salaun J. Mechanism of favorskii transposition of bromo-2 cyclo-butanone [J]. *Tetrahedron Lett*, 1963, 18: 1175 - 1177.
- [3] Eaton P E, Cole T W. The cubane system [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 962 - 963.
- [4] Chapman N B, Key J M, Toyne K J. The preparation and properties of cage polycyclic systems. I. pentacyclo[5.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,5</sup>]decane and pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonane derivatives [J]. *J Org Chem*, 1970, 35: 3860 - 3867.
- [5] Eaton P E, Shankar B K R, Price G D, et al. Synthesis of 1,4-dinitrocubane [J]. *J Org Chem*, 1984, 49(1): 185 - 186.
- [6] Eaton P E, Wicks G E. Conversion of isocyanates to nitro compounds with dimethyldioxirane in wet acetone [J]. *J Org Chem*, 1988, 53 (22): 5353 - 5355.
- [7] 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: 10195 - 10202.
- [8] Lukin K A, Li J C, Gilardi R, et al. Anions stabilized by  $\beta$ -nitro groups; the acidity and ortho-metalation of nitrocubanes— penta- and hexa-nitrocubanes [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(8): 864 - 866.
- [9] Lukin K A, Li J C, Gilardi R, et al. Stable tin and lead derivatives of nitrocubanes: Their formation and use in multiple functionalization [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35(8): 866 - 868.
- [10] Lukin K A, Li J C, 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 - 8496.
- [11] Bashir-Hashemi A. Photochemical carboxylation of cubanes [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32(4): 612 - 613.
- [12] Bashir-Hashemi A, Li J C, Gelber N, et al. Photochemical functionalization of cubanes [J]. *J Org Chem*, 1995, 60(3): 698 - 702.
- [13] Bashir-Hashemi A, Li J C, Dave P R, et al. Photochemical chlorocarbonylation: simple synthesis of polynitroadamantanes and polynitrocubanes [J]. *ACS Symp Ser*, 1996, 623: 51 - 57.
- [14] Lukin K A, Li J C, 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 preparations of pentanitrocubane and hexanitrocubane [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(41): 9591 - 9602.
- [15] Zhang M X, Eaton P E, Gilardi R. Hepta- and octanitrocubanes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(2): 401 - 404.
- [16] Gilardi R, Butcher R J, Zhang M X. 1,2,3,4,5,7-Hexanitrocubane [J]. *Acta Crystallographica*, 2002, E58 (9): 978 - 980.
- [17] Gilardi R, Butcher R J. The structure of nitrocubane: The last in the series of nitrocubanes [J]. *J Chem Crystal*, 2003, 33(4): 281 - 285.
- [18] JU Xue-Hai, XIAO He-ming, XIA Qi-ying. A periodic DFT approach to octanitrocubane crystal [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 382: 12 - 18.
- [19] Hariharan P C, Kaufman J J, Lowrey A H, et al. Ab initio MODPOT/VRDDO/MERGE calculations on energetic compounds. IV. Nitrocubanes: mononitro to octanitro quantum chemical calculations and electrostatic molecular potential contourmaps [J]. *Int J Quantum Chem*,

- 1985, 28(1): 39–59.
- [20] Ritchie J P, Bachrach S M. Some methods and applications of electron density distribution analysis [J]. *J Comput Chem*, 1987, 8(4): 499–509.
- [21] Reed L H, Jayasuriya K, Koovakkat S K, et al. Estimation of thermodynamic stability and charge distribution of unknown molecules; Nitro derivatives of cubane [J]. *J Phys Org Chem*, 1991, 4(12): 714–720.
- [22] Kortus J, Pederson M R, Richardson S L. Density functional-based prediction of the electronic, structures, and vibrational properties of the energetic molecule; octanitrocubane [J]. *Chem Phys Lett*, 2000, 322: 224–230.
- [23] Hrovat D A, Borden W T, Eaton P E, et al. Computational study of the interactions among the nitro groups in octanitrocubane [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 1289–1293.
- [24] ZHANG Ji, XIAO He-ming. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanism of octanitrocubane [J]. *J Chem Phys*, 2002, 116: 10674–10683.
- [25] 张骥. 多硝基立方烷等有机笼状高能化合物结构和性能的量子化学研究 [D]. 南京理工大学, 2003.
- [26] Hsieh H K, Lu L H. Theoretical study of cubane and their nitro derivatives [J]. *Huaxue*, 2002, 60(1): 11–24.
- [27] ZHOU G, ZHANG J L, WONG N B, et al. Theoretical study of the blue-shifting intramolecular hydrogen bonds of nitro derivatives of cubane [J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2003, 639: 43–51.
- [28] Piermarini G J, Block S. 1,4-dinitrocubane and cubane under high pressure [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 188–193.
- [29] Piermariuni G J, Block S, Iyer S, Damavarapu R. Pressure-temperature phase diagram of 1,4-dinitrocubane [J]. *Propellants, Explos Pyrotech*, 1993, 18(1): 41–45.
- [30] ZHANG Ji, Xiao He-ming, Gong Xue-dong. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO Methods [J]. *J Phys Org Chem*, 2001, 14: 583–588.
- [31] 张骥, 肖鹤鸣, 肖继军, 等. 多氧基立方烷生成热的 DFT-B3LYP 和半经验 MO 研究 [J]. *化学学报*, 2001, 59(8): 1230–1235.
- ZHANG Ji, XIAO He-ming, XIAO Ji-jun, et al. Studies on heats of formation for polycyanocubanes with density functional B3LYP method and semiempirical MO methods [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59(8): 1230–1235.
- [32] XIAO He-ming, ZHANG Ji. Theoretical predictions on heats of formation for polyisocyanocubanes-looking for typical high energetic density material (HEDM) [J]. *Science in China (Series B)*, 2002, 45: 21–29.
- [33] ZHANG Ji, XIAO Ji-jun, XIAO He-ming. Theoretical studies on heats of formation for cubynitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods [J]. *Int J Quantum Chem*, 2002, 86: 305–312.
- [34] Eaton P E, Gilardi R L, Zhang M X. Polynitrocubanes: Advanced high-density, high-energy materials [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(15): 1143–1148.
- [35] Dixon R E, Streitwieser A, Williams P G, et al. Kinetic acidity of cubane [J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 357–358.
- [36] Martin H D, Urbanek T, Pfohler P, et al. The pyrolysis of cubane: An example of a thermally induced hot molecule reaction [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1985, (14): 964–965.
- [37] Garret B C, Redmon M J. Theoretical investigations of nitrocubane decomposition [J]. 1988, AD-A190498, 113.
- [38] Chapman D A, Kaufman J J, Buenker R J. Ab initio MRD-CI calculations on cubane (neutral, carbocation, carbonion) and the carbo-nitro group bond dissociation of nitrocubanes based on localized orbitals [J]. *Int J Quantum Chem*, 1991, 40(3): 389–403.
- [39] Eremenko L T, Nesterenko D A. Energetics of the decomposition of polynitrocubanes (analytical prediction) [J]. *Khim Fiz* 1997, 16(9): 119–124.
- [40] Owens F J. Molecular orbital calculation of decomposition pathways of nitrocubanes and nitroazacubanes [J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 1999, 460: 137–140.
- [41] Sollott G P, Alster J. Research towards novel energetic materials [J]. *J Energetic Mater*, 1986, 45:5–28.
- [42] Eremenko L T, Nesterenko D A. Energetic potentials of polynitrocubanes (an analytical prediction) [A]. Proc. Int. Pyrotech. Semin [C], 1996, 22nd, 187–194.
- [43] Astakhov A M, Stepanov R S, Babushkin A Y. Detonation parameters of octanitrocubane [J]. *Fiz Goreniya Vzryva*, 1998, 34(1): 93–95.
- [44] Mader C L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants [M]. CRC Press, Boca Raton, FL 1998.
- [45] Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials [M]. Academic, San Diego, CA 1991.

## Review on Synthesis, Structure and Performance of Polynitrocubanes

QIU Ling, XU Xiao-juan, XIAO He-ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The experimental and theoretical study of polynitrocubanes carried out at home and abroad, such as synthetic routes, structures, physical and chemical properties, and detonation performance are reviewed.

**Key words:** organic chemistry; polynitrocubane; synthesis; structure; performance; review