

文章编号: 1006-9941(2006)06-0485-06

金刚烷的结构、溶解性及热力学性质

刘 卅¹, 郭建维²

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 介绍了表征金刚烷分子和晶体结构的 XRD、FT-IR、MS、NMR、EMS、DMS、RAMAN、DSC 等多种谱图特征, 分析了金刚烷晶体随温度、压力变化而产生晶相转变的特征, 归纳了金刚烷的热力学性质及其在不同溶剂、不同温度下的溶解度。例举了多硝基金刚烷和氮杂多硝基金刚烷在高能量密度(HEDM)分子设计中的最新研究状况。

关键词: 物理化学; 金刚烷; 结构; 溶解度; 热力学

中图分类号: O622.1

文献标识码: A

1 引 言

金刚烷(adamantane, 简称 ADH)是由 10 个碳原子和 16 个氢原子构成的笼状烃(见图 1), 它不仅在抗肿瘤等特效药物合成、航空航天、功能材料、石油加工等领域具有重要用途, 而且在润滑剂、照相感光材料、表面活性剂、杀虫剂、催化剂等领域具有广泛用途, 因而被誉为下一代精细化工原料。作为最小的“钻石烃”(C_{4n+6}H_{4n+12}, 对于金刚烷, n=1), 金刚烷潜在的衍生物数目甚至比苯的衍生物还要多, 基于这一设想, 诺贝尔化学奖获得者 G. A. Olah 预言^[21], 未来将出现一门新的分支学科——金刚烷化学。金刚烷具有密度大(1.07 g·cm⁻³)、热值高(燃烧热(-6033±3) kJ·mol⁻¹)等特点, 其衍生物多硝基金刚烷、氮杂多硝基金刚烷等则是近年来最受推崇的高能量密度材料, 金刚烷化学有可能改变高密度、高能量燃料的生产方法, 为航空航天及军事领域提供新型化学推进剂。金刚烷的独特结构、物理化学性能研究是学术界长期致力研究的课题, 随着现代分析测试技术及化学研究方法的进步, 这一领域的研究已取得很大进展。

2 金刚烷 X 射线衍射谱图(XRD)

X 射线衍射^[1]研究表明: 常温常压条件下金刚烷晶体属于面心立方格($a = (9.426 \pm 0.08) \text{ \AA}$), 每个晶胞含 4 个金刚烷分子。所有 C—C 键长均为(1.54±0.01) Å, C—C—C 键角均为(109.5±1.5)°, 因此, 金刚烷分子完

全没有角张力和扭张力。近来采用 ADXRD(Angle Dispersive X-ray Diffraction)^[2] 技术研究了不同压力下金刚烷的晶相转化规律, 结果表明: 在 0.5~12.5 MPa 压力范围内, 金刚烷呈稳定有序的四方晶相, 两个分子组成一个晶胞; 压力大于 16 MPa 时, XRD 谱图上同时出现四方晶相和单斜晶相特征峰; 压力大于 22 MPa 时, 金刚烷完全转变为单斜晶相(晶胞常数 $a = 7.704 \text{ \AA}$, $b = 4.743 \text{ \AA}$, $c = 4.347 \text{ \AA}$, $\beta = 112.64^\circ$)。不同压力下金刚烷衍射谱图(见图 1)的差异证实了这一结论。

常压下, 随着温度变化, 金刚烷晶相也会产生变化, 最典型的是在 208 K 低温条件下金刚烷由 I 相转变为 II 相, 相应的晶相参数见表 1。

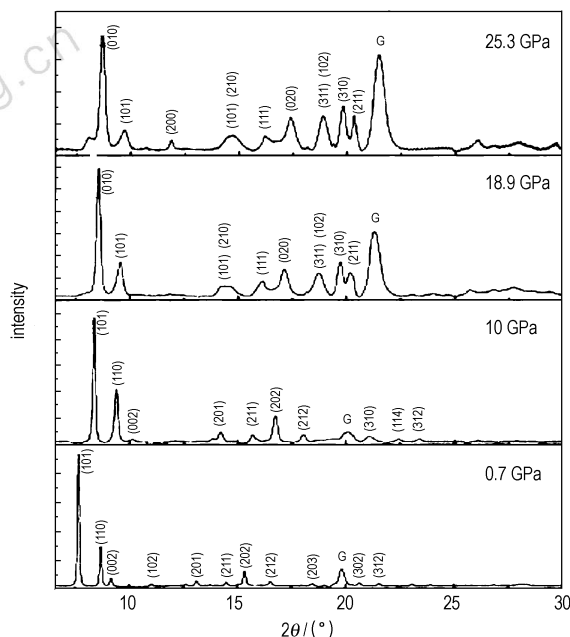


图 1 金刚烷晶体的 XRD 谱图^[1]

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of adamantane crystals

收稿日期: 2006-04-24; 修回日期: 2006-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(20026005); 广东省科技计划项目(2005B10301008)

作者简介: 刘卅(1968-), 女, 博士, 讲师, 从事石油化工催化研究。

e-mail: doctorls@163.com

通讯联系人: 郭建维(1968-), 男, 教授, 博士。e-mail: doctorgjw@163.com

表1 金刚烷的晶相特征^[3]

Table 1 Structure properties of adamantane crystals

crystal	<i>T</i> /K	crystallization system	space group	molecular per unit cell /Å	cell parameter			molar volume /cm ³ ·mol ⁻¹
					<i>a</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	
I	298	face-centered cubic	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	4	9.45	-	-	127.1
II	208	cubic	<i>P</i> 4 ₂ <i>1</i> <i>c</i>	2	6.60	-	8.81	115.6

3 金刚烷红外光谱图 (IR)

金刚烷(C₁₀H₁₆)由六个CH₂键和四个CH键构成,由于其结构高度对称(对称数为12),四个CH键和六个CH₂键的性质各自完全相同。因此,金刚烷的红外光谱并无特殊之处(见图2),在500~4000 cm⁻¹区间出现了9个吸收峰(比较明显的有5个),分别对应于CH键和CH₂键不同振动方式以及分子骨架振动,但骨架振动峰强度不高。Meche等人^[4]对各峰归属做了分析:谱峰2907,2933,2875 cm⁻¹对应于CH,CH₂键的伸缩振动,1453,1357 cm⁻¹对应于CH₂键的剪切、摇摆振动,1155 cm⁻¹对应于CH键的变形振动,799 cm⁻¹对应于CH₂键的摇摆振动,966,714 cm⁻¹对应于金刚烷骨架振动。

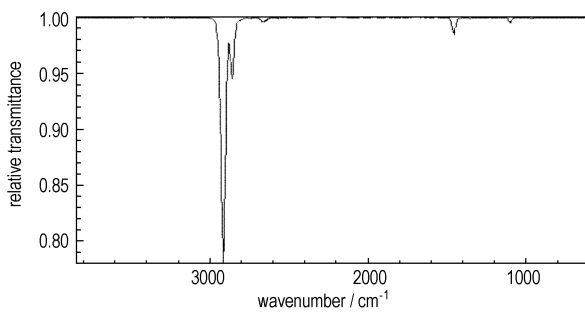
图2 金刚烷的红外光谱图^[4]

Fig. 2 The infrared spectrum of adamantane

1-取代金刚烷衍生物的红外光谱与金刚烷类似,也比较简单。值得注意的是,几乎所有简单的金刚烷衍生物都在1017~1038 cm⁻¹区域出现特征峰,而金刚烷在此区域未出现吸收峰。但由于1017~1038 cm⁻¹特征峰强度有时较低(如1-金刚烷羧酸在此区域甚至未出现到吸收峰),因而不宜作为判断金刚烷骨架存在与否的特征峰。相比1-取代衍生物,2-取代金刚烷衍生物结构对称性较低,其红外光谱较为复杂,二取代金刚烷衍生物红外光谱则更为复杂。近年来,肖鹤鸣教授对多硝基金刚烷的IR谱及其归属进行了系统研究^[5,6]。

4 金刚烷质谱图 (MS)^[7]

在金刚烷合成研究中,色谱-质谱联用是最有效的产

物分析和鉴定方法。金刚烷分子为笼状结构,其多环体系具有高度对称、刚性、无张力等特征。金刚烷的质谱(见图3)十分独特,与大多数分子量中等的饱和烃不同,金刚烷的母峰(*M/e* = 136,记为M-136)是其质谱中最强的峰,反映了金刚烷多环结构所固有的刚性、稳定性特征。要完全破坏金刚烷分子离子,至少需三个C—C键断裂,这需要较高能量,因而不易发生。一碳碎片的形成只需要两个C—C键的断裂,但在金刚烷及其它环状烃质谱中很难观察到C₁碎片峰,对应的M-15峰非常弱。对于一般烃类,C₂碎片(如乙烯基)较容易形成,但对于不含—CH₂—CH₂—结构的金刚烷分子来说并非如此,质谱中M-28和M-29峰强度较低,这是因为要形成C₂碎片,同样必须有三个C—C键断裂。M-79、M-93峰强度较高,表明金刚烷损失3~4个碳原子,从而形成C₆或C₇带电碎片最容易。目前对金刚烷衍生物的质谱研究报道不多。

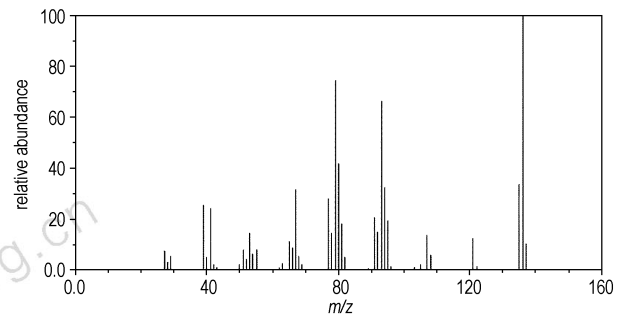
图3 金刚烷质谱图^[7]

Fig. 3 The mass spectrum of adamantane

5 金刚烷的核磁共振谱

核磁共振是鉴别金刚烷及其衍生物结构的快捷、有效方法。金刚烷的独特结构和性质极易体现在核磁共振谱的化学位移和积分强度上。图4为固态金刚烷的¹³C MAS NMR谱^[8]:化学位移38.56 ± 0.1和29.50 ± 0.1处的两个较宽的峰分别对应于固态金刚烷桥头碳和亚甲基碳的¹³C共振,两个较窄的峰则分别对应于溶解在四甲基硅烷(TMS)中的金刚烷桥头和亚甲基上的¹³C共振。金刚烷的¹H NMR谱图(见图5)中出现两个峰,化学位移1.88处较小的峰对应于金刚烷桥头氢,1.78对应于亚甲基质子的化学位移。与一般化合物不同的是,溶剂变化

对金刚烷 NMR 谱峰的形状、化学位移几乎没有影响。金刚烷桥头氢和亚甲基质子间的耦合常数 J_{vic} 可根据 CH_2 基团的 ^{13}C 谱图^[9] 来估算, 尽管这些峰较复杂且长程耦合, 仍可得出 $J_{13CH} = 120 \pm 1$ c. p. s., $J_{vic} \leq 2.65$ c. p. s.。

6 金刚烷的 EMS 光谱

EMS 光谱法是研究原子和小分子电子结构的有效工具, 它可用于测量单一分子轨道的平均电子动量分布, 进而给轨道电子密度成像。Igor V. Litvinyuk 等人^[10] 采用 EMS 光谱法研究了金刚烷价键层轨道成像(见图 6), 测定了金刚烷分子价键轨道的电子结合能及电子动量分布曲线, 测量结果与理论计算结果吻合很好, 证实了最早在光电子能谱表征基础上提出的金刚烷轨道分配理论^[11]。

7 金刚烷的 Raman 光谱

固态金刚烷的 Raman 光谱(图 7)中, 2944, 2917,

2895 cm^{-1} 峰分别对应于 CH 、 CH_2 的伸缩振动, 1474, 1450, 1437 cm^{-1} 对应于 CH_2 的剪切振动, 1371, 1315, 1223 cm^{-1} 对应于 CH 弯曲振动, 972, 951, 760 cm^{-1} 对应于金刚烷骨架上 $C-C$ 伸缩振动, 443 cm^{-1} 则为 $C-C-C$ 键变形振动^[12]。金刚烷在温度 543 K 时按立方空间群结晶, 并具有塑性晶体特征, 在 208 K 时由面心立方相开始向体心立方相转化, 因而是研究有序-无序物相分子动力学的理想体系。对无定形金刚烷固体膜的低频 Raman 光谱散射研究^[13] 表明: 金刚烷在室温和低温条件下分别呈定向无序的塑化相和无定形两种相态。金刚烷在低温下的有序-无序相转变行为也可通过室温下的压力变化来诱导, 压力诱导的金刚烷相变会导致约 3% 的体积收缩, 在四方晶相中这种可压缩性是各向异性的。高压 Raman 散射光谱表明^[14], 压力在 0.5, 2.8, 8.5, 24 MPa 以上, 金刚烷都会发生相变, 其分子动力学行为类似于 C_{60} 富勒烯。

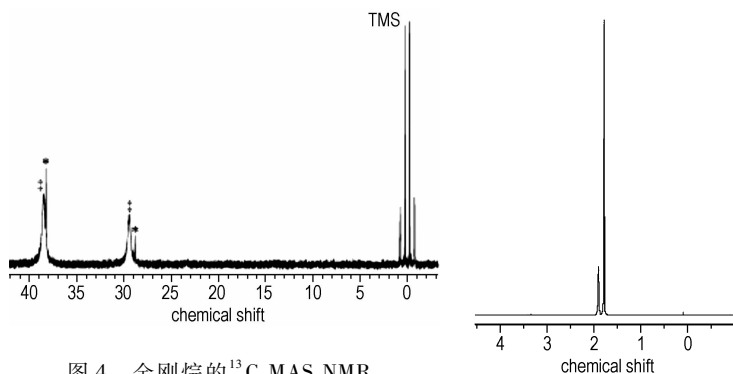


图 4 金刚烷的 ^{13}C MAS NMR (^{13}C 魔角自旋核磁共振谱)^[8]

Fig. 4 MAS ^{13}C NMR spectrum of sample of solid adamantane

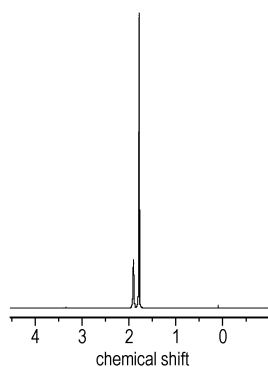


图 5 金刚烷的 1H NMR 谱图^[9]

Fig. 5 1H NMR spectrum of adamantane

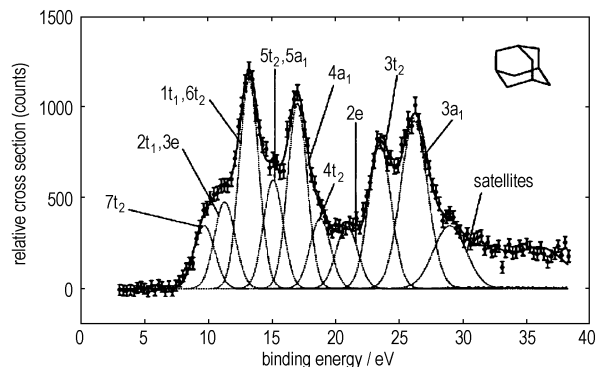


图 6 金刚烷的 EMS 结合能谱^[10]

Fig. 6 Electron momentum spectroscopy (EMS) binding energy spectrum of adamantane

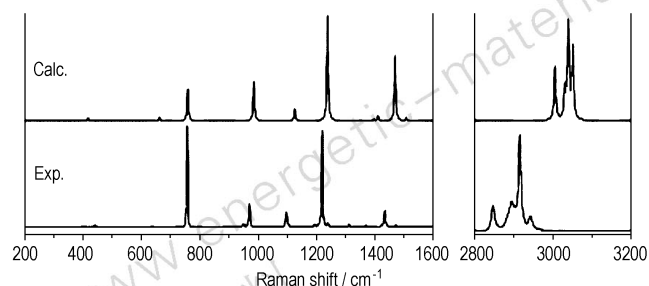


图 7 金刚烷的 Raman 光谱图^[12]

Fig. 7 Raman spectrum of adamantane

8 金刚烷的 DSC 分析^[15]

采用 DSC 方法可以研究金刚烷的热力学性质(如熔化热), 根据熔化热与比容 v (DSC 锅的内体积 V 与固

体样品起始质量 m 之比)之间的线性关系, 构建 $T-v$ 曲线图, 从 $T-v$ 图中的三相点 ($T_{fus} = (543 \pm 2)$ K 处) 可以得到金刚烷融化热 $\Delta f_{us} H = (12.4 \pm 0.3)$ $kJ \cdot mol^{-1}$, 蒸汽相比容 $v = V/m = (52.7 \pm 1.5)$ $cm^3 \cdot g^{-1}$ 。

9 金刚烷的热力学性质

金刚烷的独特结构对其物理性质的影响十分显著, 它是熔点最高的烃类化合物之一 (269 $^{\circ}C$), 室温、常压下呈白色针状晶体, 易升华。金刚烷的沸点无法直接测定, 但发现在烃类混合物中金刚烷分馏点为 190 $^{\circ}C$ 。表 2 为金刚烷的基本物性数据。在研究金刚烷热容过程中发现, 温度在 208.62 K 左右金刚烷出现明显的晶相转变: 由面心立方晶格 ($a = (9.426 \pm 0.08)$ \AA) 向体心

四方晶格($a = 6.641 \text{ \AA}$, $c = 8.875 \text{ \AA}$)转变。这种相态变化源自较高温条件下,分子自由旋转、晶格随机排列程度加剧。208.62 K 相变时焓变 ΔH_{trs}^0 为 $-3.376 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熵差 ΔS_{trs} 为 $161.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。表3、4、5 分别为晶体、液体和理想气体状态下金刚烷的热力学性质(表中未注明单位的都属无因次量)。

表2 金刚烷的基本物理化学性质^[16]

Table 2 The basic physical-chemical properties of adamantane

molar mass	136.33
melting point/ $^{\circ}\text{C}$	269 (in sealed tube)
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.07
refractive index	$1.568 \pm 0.003 (20 \text{ }^{\circ}\text{C})$
heat of formation $\Delta H_c^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-192.5 \pm 0.4 (25 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{solid})$
heat of combustion $\Delta H_f^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-6033 \pm 3 (25 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{solid})$
specific heat/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$189.74 (25 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{solid})$
heat of sublimation	$59 \pm 3 (27 \text{ }^{\circ}\text{C})$
vapour pressure/mmHg	$\ln P = 50.27 - (8416/T - \ln 4.21117) (278 - 443 \text{ K})$
tri-phase point/ $^{\circ}\text{C}/27 \text{ kbar}$	460 body-centered cubic/face-centered cubic/liquid
phase critical point/K	208.62 body-centered cubic/face-centered cubic
enthalpies $S^{\circ}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$195.83 (25 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{solid})$
$(H^{\circ} - H_0^{\circ})/T$	$24.38 (25 \text{ }^{\circ}\text{C})$
$-(F^{\circ} - F_0^{\circ})/T$	$22.42 (25 \text{ }^{\circ}\text{C})$

表3 晶体状态下金刚烷的摩尔热力学性质^[17]

Table 3 Molar thermodynamics functions for adamantane crystals

T/K	$C_{p,m}^0/R$	$\Delta_0^T S_m^0/R$	$\Delta_0^T H_m^0/RT$	Φ_m^0/R
340	26.26	26.64	13.66	12.98
350	27.38	27.42	14.04	13.38
360	28.41	28.21	14.42	13.78
370	29.37	29.00	14.82	14.18
380	30.27	29.70	15.21	14.58
390	31.14	30.59	15.61	14.98
400	31.98	31.39	16.01	15.38
410	32.80	32.19	16.41	15.78
420	33.61	32.99	16.81	16.18
430	34.42	33.79	17.21	16.58
440	35.24	34.59	17.61	16.98
350	36.07	35.39	18.01	17.38
460	36.91	36.19	18.41	17.78
470	37.77	37.00	18.81	18.19
480	38.65	37.80	19.22	18.59
490	39.55	38.61	19.62	18.99
500	40.46	39.42	20.03	19.39
510	41.38	40.23	20.44	19.79
520	42.32	41.04	20.85	20.19
530	43.25	41.85	21.26	20.59
540	44.18	42.67	21.68	20.99
543.2	44.48	42.93	21.81	21.12

表4 液体状态下金刚烷的摩尔热力学性质^[17]

Table 4 Standard molar thermodynamic functions for adamantane in liquid state

($R = 8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $p^{\circ} = 0.101325 \text{ MPa}$)

T/K	$C_{p,m}^0/R$	$\Delta_0^T S_m^0/R$	$\Delta_0^T H_m^0/RT$	Φ_m^0/R
543.2	44.48	46.02	24.81	21.21
550	45.10	46.58	25.06	21.52
560	45.99	47.40	25.42	21.98
570	46.84	48.22	25.79	22.43
580	47.65	49.04	26.16	22.88
590	48.39	49.87	26.53	23.33
600	49.05	50.68	26.90	23.78

表5 理想气体状态下金刚烷的标准摩尔热力学性质^[17]

Table 5 Standard molar thermodynamic functions for adamantane in the ideal gas state

($R = 8.31451 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $p^{\circ} = 0.101325 \text{ MPa}$)

T/K	$C_{p,m}^0/R$	$\Delta_0^T S_m^0/R$	$\Delta_0^T H_m^0/RT$	Φ_m^0/R	$\Delta_f H_m^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
100	5.144	28.26	4.225	24.04	-98.57	-40.54
200	10.38	33.29	5.887	27.40	-117.1	24.76
298.15	17.73	38.75	8.530	30.22	-134.6	98.16
300	17.88	38.86	8.587	30.27	-134.9	99.61
303.54	18.17	39.07	8.697	30.37	-135.4	102.5
400	26.01	45.12	11.93	33.19	-150.1	180.2
500	33.23	51.73	15.49	36.23	-162.1	264.2
600	39.24	58.33	18.97	39.37	-171.1	350.3
700	44.19	64.77	22.23	42.54	-177.5	437.8
800	48.31	70.94	25.24	45.71	-181.9	526.5
900	51.76	76.84	28.00	48.84	-184.4	614.6
1000	54.68	82.45	30.52	51.92	-185.3	703.5

10 金刚烷的溶解度

(1) 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下金刚烷在 C_1 - C_{10} 溶剂中的溶解度

测量方法: 折射率法(金刚烷 20 $^{\circ}\text{C}$ 时折射率为 1.57), 结果见表 6。

(2) 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下金刚烷在烃类溶剂中的溶解度

测量方法: 准确称取金刚烷 0.05 g, 加入一小瓶中, 然后在搅拌状态下逐步加入溶剂, 每次加入 0.1 mL, 直到溶液中仅剩微量金刚烷晶体未溶。结果见表 7。

作为一种多环、非极性烃类分子, 金刚烷可溶于大多数有机溶剂, 但在非极性溶剂中的溶解度普遍高于极性溶剂, 其中在其异构体挂式四氢双环戊二烯(exo-TCD)的溶解度最高, 环己烷中也较高, 显然这与它们的结构相似性密切相关。近年来对金刚烷在超临界流体中(如二氧化碳、甲烷、乙烷、 CClF_3 、 N_2O 等)的

溶解性研究日益受到重视^[20,21]。

表 6 20 °C 条件下金刚烷的溶解度^[18]

Table 6 Solubilities of adamantane in liquid solvent at 20 °C

solvent	adamantane mass/%	solvent	adamantane mass/%
methanol	0.8	2-butanol	0.8
ethanol	1.1	2-methyl-2-propanol	2.5
propanol	1.5	2-methyl-2-butanol	3.2
butanol	1.0	2-methyl-1-propanol	1.5
pentanol	3.3	2-propylene-1-ol	3.6
hexanol	3.0	cyclopentanol	1.7
heptanol	2.3	cyclo hexanol	3.6
octanol	2.1	benzophenol	4.8
decanol	2.0	aether	8.1
undecanol	1.8	1,4-dioxane	4.7
isopropanol	1.5	methyl acetone	7.6
cyclopentanone	2.1	toluene	0.5
cyclohexanone	4.7	mixed xylene	1.1
Acetic acid	0.5	decahydronaphthalene	5.1
propionic acid	1.8	hexane	8.8
Butyric acid	2.5	1,2,4-trimethylbenzene	1.8
benzene	2.3		

表 7 25 °C 条件下金刚烷的溶解度^[19]

Table 7 Solubilities of adamantane in liquid solvent at 25 °C

solvent	adamantane mass/%	solvent	adamantane mass/%
pentane	11.6	carbon Tet.	7
hexane	10.8	m-xylene	9.8
cyclohexane	11.1	p-xylene	9.6
heptane	10.4	o-xylene	9.6
octane	10.0	toluene	9.9
decane	8.9	THF	12
undecane	7.9	benzene	10.9
tridecane	7.3	diesel oil	7.5
tetradecane	7.5	1,3-dimethyladamantane	6
pentadecane	7.1	exo-tetrahydrodicyclopentadiene ¹⁾	15.0 ¹⁾

Note: 1) It was obtained through gas chromatogram by us, other data were from reference[19].

金刚烷化学理论体系的不断成熟有力地推动了高能量密度材料(HEDMs)分子设计技术的发展。将金刚烷分子中 6 个次级 C 原子全部以 N 原子代替可构成六氮杂金刚烷(HAA),再将 HAA 分子中的 H 原子以不同硝基取代,得到的多硝基六氮杂金刚烷^[22,23]是一类性能优异、应用价值极高的高能量密度材料。利用计算机辅助设计技术、密度泛函理论(DFT)B3LYP 等方法可以在分子设计基础上求得多硝基金刚烷、氮杂多硝基金刚烷等金刚烷衍生物的振动特征、热力学性质,为预示高能量密度材料(HEDM)提供理论基础和规律。

参考文献:

- [1] Reynolds P A. An X-ray diffuse-scattering study of the ordered, cubic, F4-3m phase of adamantane (tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane)[J]. *Acta Crystallographica, Section A*, 1978, A34: 242 - 249.
- [2] V Vijayakumar, Alka B Garg, B K Godwal. High-pressure phase transitions in adamantane[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 330: 275 - 280.
- [3] Yamamoto S, Hosokawa T. X-ray diffuse scattering in cubic adamantane (C₁₀H₁₆)[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1994, 63 (5): 1828 - 34.
- [4] Mecke R, Spiess H. The spectrum of synthetic adamantane[J]. *Ber*, 1955, 88: 1997.
- [5] 肖鹤鸣. 高能化合物的结构和性质[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004. XIAO He-ming. Structures and Properties of Energetic Compounds [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004.
- [6] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 多硝基金刚烷红外光谱和热力学性质的理论研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 74 - 78. XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai. Theoretical studies on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 74 - 78.
- [7] 郭建维, 米镇涛, 张香文. 金刚烷合成体系成分的毛细管气相色谱及色谱-质谱法分析[J]. *分析测试学报*, 2001, 20(4): 56 - 58. GUO Jian-wei, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen. Analysis of products of adamantane synthesis by capillary gas chromatography and chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2001, 20(4): 56 - 58.
- [8] Corey R Morcombe, Kurt W Zilm. Chemical shift referencing in MAS solid state NMR[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2003, 162: 479 - 486.
- [9] Musher J I, Corey E J. Virtual long-range spin-spin couplings in nuclear magnetic resonance (NMR): The linear 3-spin system and qualitative implications of higher systems[J]. *Tetrahedron*, 1962, 18: 791.
- [10] Igor V Litvinyuk, Y Zheng, C E Brion. Valence shell orbital imaging in adamantane by electron momentum spectroscopy[J]. *Chemical Physics*, 2000, (25): 41 - 50.
- [11] R Bosci, W Schmidt, R J Suolk, et al. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1973, (2): 377 - 382.
- [12] Jacob Filik, Jeremy N Harvey, Neil L, et al. Allan, Raman spectroscopy of diamondoids[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 64: 681 - 692.
- [13] Lahorija Bisticica, Goran Baranovich, Sasa Ilijica. Raman study of structural relaxation and boson peak in amorphous films of adamantane [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2005, 61: 1537 - 1546.
- [14] Rekha Rao, T Sakuntala, S K Deb. High pressure Raman scattering studies on adamantane[J]. *J of Chem Phys*, 2000, 112(15): 6739 - 6744.
- [15] Espeau P, Céolin R. Thermodynamic studies of solids with non-negligible vapour pressure: T-v and p-T diagrams of the dimorphism of adamantane[J]. *Thermochimica Acta*, 2, 2001, 376(2): 147 - 154.
- [16] 郭建维. 沸石催化异构化合成金刚烷的研究[D]. 天津: 天津大学, 1995. GUO Jian-wei. Synthesis of adamantane by isomerization reaction catalyzed by zeolites[D]. Tianjin: Tianjin University, 1995.
- [17] G J Kabo, A V Blokhin, M B. Thermodynamic properties of adaman-

- tane and the energy states of molecules in plastic crystals for some cage hydrocarbons[J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 345: 125 - 133.
- [18] Kovyazin V E, Varene G V, Frolova R I, et al. Refractometric determination of adamantane content in straight-chain paraffinic hydrocarbons[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1979, 5(1-2): 66 - 67.
- [19] J Reiser, E Mc Greger, J Jones, et al. Adamantane and diamantane, phase diagrams, solubilities, and rates of dissolution[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 117: 160 - 117.
- [20] Smith Vicky S, Teja Amyn S. Solubilities of diamondoids in supercritical solvents[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1996, 41(4): 923 - 925.
- [21] Thomas Kraska, Kai O Leonhard, Dirk Tuma, et al. Correlation of the solubility of low-volatile organic compounds in near- and supercritical fluids[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 23: 209 - 224.
- [22] XU Xiao-juan, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Theoretical studies on the vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanisms for polynitroadamantanes [J]. *J Phys Chem*, A2005, 109: 11268 - 11274.
- [23] XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Computational studies on polynitrohexaazaadamantanes as potential high energy density materials[J]. *J Phys Chem*, A2006, 110: 5929 - 5933.

Structure Analysis, Solubility and Thermodynamics Properties of Adamantane

LIU Sa¹, GUO Jian-wei²

(1. College of Materials Science & Engineering, Southchina University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Department of Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: The characterizing methods of molecular structure and crystal phase of adamantane including XRD, FT-IR, MS, NMR, EMS, DMS, RAMAN, DSC, etc were introduced in order to foretell adamantane chemistry and its application prospect in energetic materials. The phase transition behavior of adamantane at different temperature or pressure conditions was discussed as well. Finally, the thermodynamic properties and solubility of adamantane in various of organic solvents were reviewed respectively. The latest research progress of polynitroadamantanes and polynitroazaadamantanes in HEDM molecular design were also illustrated.

Key words: physical chemistry; adamantane; structure; solubility; thermodynamic property

读者·作者·编者

致 谢

2006年,在各级领导的关心和各行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,本编辑部特向下列各位审稿人(以汉语拼音为序)致谢!

安立超 白春华 蔡建国 曹端林 曹一林 陈惠武 陈捷 陈鲁英 陈鹏万 陈小伟 陈智群 陈周玉 成一
 楚广 褚恩义 邓力 邓敏智 董海山 杜成中 杜磊 杜志明 段卓平 樊学忠 封继康 冯长君 冯增国
 符全军 甘孝贤 高滨 高大元 高胜利 葛红光 顾文彬 何碧 何洪庆 洪滔 胡焕性 胡庆贤 胡荣祖
 胡时胜 胡新科 黄凤雷 黄明 黄毅民 黄振亚 黄志萍 惠君明 姜联成 蒋建伟 蒋明 蒋树君 焦清介
 金丰年 居学海 李葆莹 李澄俊 李海波 李金山 李晋庆 李静峰 李明 李齐方 李前树 李上文 李生慧
 李疏芬 李银成 李战雄 梁国柱 刘宝光 刘宏英 刘家聪 刘学涌 刘永刚 刘玉存 刘育 刘子如 刘祖亮
 龙新平 卢斌 卢芳云 鲁国林 路庆华 罗景润 罗世凯 罗顺火 罗运军 马吉亭 米镇涛 聂福德 欧育湘
 潘功配 潘仁明 庞爱民 裴明敬 彭新华 钱立新 钱新明 秦承森 秦志春 任慧 沈瑞琪 沈兆武 盛涤伦
 施德恒 松全才 宋华杰 宋纪蓉 宋锦泉 宋武林 孙承纬 孙杰 谭多望 汤业朋 唐承志 唐汉祥 田安民
 田德余 田勇 汪亮 王成 王贵朝 王军 王凯民 王连军 王乃兴 王亲会 王世英 王树山 王晓川
 王晓峰 王欣 王玄玉 王占江 魏运洋 翁春生 吴文辉 吴耀国 奚立民 向永 肖川 肖鹤鸣 肖忠良
 谢高第 严楠 阳世清 杨荣杰 杨毅 杨永琦 杨振英 姚朴 尹喜凤 于川 余咸早 余永刚 禹天福
 郁卫飞 张宝铎 张景林 张奇 张绍文 张树海 张泰华 张同来 张为华 张炜 张跃军 张志忠 赵峰
 赵凤起 赵君科 赵瑞先 赵孝彬 赵新强 赵信歧 赵志换 郑波 郑剑 钟发春 周集义 周霖 周申范
 周显明 周向葛 周彦煌 周遵宁 朱春华 宗琦 左军

《含能材料》编辑部
 二〇〇六年十二月