

文章编号:1006-9941(2022)02-0178-09

笼形含能化合物热分解研究进展

何佳峻,甘强,朱双飞,李昌霖,梁琳,张涵,冯长根

(北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 笼形含能化合物因能量高、密度大而成为当前含能材料领域的研究热点,阐明其热分解机理对于深入研究其爆轰机理及提高热稳定性均有重要意义。以笼形骨架为线索,介绍了金刚烷衍生物、立方烷衍生物和异伍兹烷衍生物三类笼形含能化合物的热分解研究进展,总结了上述三类笼形化合物热分解规律:金刚烷衍生物热分解始于取代基且具有“桥头C”效应,立方烷衍生物热分解通常始于笼形结构的C-C键,多硝基异伍兹烷热分解一般始于脱硝基。后续研究应进一步丰富笼形含能化合物的种类,开展笼形化合物热分解的系统性研究,特别是笼状骨架的热分解机理研究。

关键词: 含能材料;热分解;金刚烷衍生物;立方烷衍生物;异伍兹烷衍生物

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021122

1 引言

笼形含能化合物指拥有笼形封闭空间结构的含能化合物,以金刚烷、立方烷和异伍兹烷及其衍生物为代表。此外,还有1,3,5,7-四硝基-3,7-二氮杂二环[3.3.1]壬烷^[1],和以钙钛矿类含能材料为代表的金属络合物型笼状骨架含能化合物^[2-4]等。相较于黑索今、奥克托今等单环含能化合物,笼形含能化合物具有多环结构、分子内张力较大,且晶体堆积密度高,可生成多种衍生物,是当前高能量密度含能材料的重点研究方向。含能材料的热分解特性与其热安定性和起爆机理密切相关,而笼形含能化合物空间结构复杂、热分解过程中可能伴随升华等热现象,是含能材料热分解研究领域的一大难点。目前笼形化合物的热分解研究集中于多硝基金刚烷、多硝基立方烷和六硝基六氮杂异伍兹烷(Hexanitrohexaazaisowurtzitane, CL-20)等典

型笼形化合物,尚缺乏笼形分子结构与其热分解性质关联规律系统性研究。

系统总结笼形含能化合物的热分解研究进展,有助于明确笼形化合物研究趋势,推动新型笼形含能化合物的研发。本文结合实验研究、理论计算和数值模拟等方面的研究进展,归纳了金刚烷、立方烷和异伍兹烷三类典型笼形含能衍生物的热分解特点,总结了每类笼形含能化合物热分解规律,展望了笼形含能化合物热分解研究方向,以期新型含能化合物分子设计和含能材料分解机理研究提供参考。

2 金刚烷衍生物

金刚烷最早由Landa等^[5]于1933年自原油中提取获得,二战期间Prelog等^[6]采用Meerwein's酯首次实现金刚烷的人工合成。金刚烷分子结构接近球形,形状高度对称且笼状结构没有张力,热分解温度高达660℃^[7],使得金刚烷含能衍生物具有热稳定性好、密度高和易合成等特点。已报道部分金刚烷衍生物分子结构如图1所示,其中化合物Ⅶ和Ⅷ目前尚未成功合成,仅有性能预测报道^[8-9]。

一般而言,多硝基化合物的热稳定性主要取决于分子内硝基数目。实验^[10-12]发现1-硝基金刚烷、1,3,5,7-四硝基金刚烷和2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷

收稿日期:2021-05-17;修回日期:2021-06-02

网络出版日期:2021-10-29

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室(北京理工大学)自主课题资助(QNKT20-04)

作者简介:何佳峻(1995-),男,研究生,主要从事含能材料分子动力学模拟研究。e-mail:3120180200@bit.edu.cn

通信联系人:甘强(1984-),男,讲师,主要从事含能材料理论计算研究。e-mail:ganqiang@bit.edu.cn

引用本文:何佳峻,甘强,朱双飞,等.笼形含能化合物热分解研究进展[J].含能材料,2022,30(2):178-186.

HE Jia-jun, GAN Qiang, ZHU Shuang-fei, et al. Review on Thermal Decompositions of Caged Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):178-186.

(图1化合物II, III, IV)的热分解温度分别为500 °C, 360 °C和140.69 °C,证明硝基数量与多硝基金刚烷的热稳定性密切相关。此外,硝基的位置同样显著影响热分解特性,例如,作为1,3,5,7-四硝基金刚烷的两种同分异构体,2,2,6,6-四硝基金刚烷和2,2,4,4-四硝基金刚烷(图1化合物V和化合物VI)热分解温度分别为275 °C和138 °C^[13-14],热稳定性差异显著,后者与2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷的热分解温度(约140.69 °C^[12])相近。在经验性基团加和法中同种基团对分子性质的贡献是相等的^[15],然而上述多硝基金刚烷同分异构体热稳定性却有显著差距,说明基团加和法并不能准确描述金刚烷衍生物的性质。

基于密度泛函理论,金刚烷衍生物热稳定研究已取得显著进展。许晓娟等^[16-19]率先通过密度泛函理论总结了多硝基金刚烷分子结构与热稳定性的关系,发现多硝基金刚烷热分解总是始于N—NO₂键;对于硝基数目相同的多硝基金刚烷同分异构体,可显著提高分子热稳定性的因素包括:硝基位于“桥头C”(1,3,5和7号位的C原子,见图1结构I)原子上;偕二硝基会显著削弱分子热稳定性,故应尽可能不含偕二硝基;分子内硝基间距离尽可能远以减小空间位阻。许晓娟

等^[8-9]还通过密度泛函理论预测,多硝基六氮杂金刚烷(如图1化合物VII)的热分解始于N—N键,硝基数目越多分子热稳定性越差;金刚烷硝酸酯衍生物(如图1化合物VIII)热分解始于O—NO₂键,但由于复杂的分子构象和分子内氢键,O—NO₂键离解能不随硝酰氧基数目的增加而显著上升,且由于较强的空间排斥效应,含有偕二硝酸酯取代基的分子稳定性最差,与偕二硝基对多硝基金刚烷的影响规律一致。

分子对称性对金刚烷含能衍生物的热稳定性也有显著影响。近年来罗军^[20]团队已成功合成了多种金刚烷和氮杂金刚烷衍生物,其中3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷(图1化合物IX)225 °C开始热分解,而分子对称性更佳的2,4,4,8,8-五硝基-2-氮杂金刚烷(图1化合物X)和2,4,4,6,8,8-六硝基-2,6-二氮杂金刚烷(图1化合物XI)的热分解温度分别为254 °C和235 °C^[21-22]。上述实例证明,对金刚烷衍生物的热稳定性而言,分子对称性应当是不逊于硝基数目、桥头C效应和偕二硝基效应的重要影响因素。上述理论已在蔡荣斌等合成的4-叠氮基-2,2,6,6-四硝基金刚烷^[23](图1化合物XII)中得到应用,其热稳定性介于2,2,6,6-四硝基金刚烷和2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷之间,

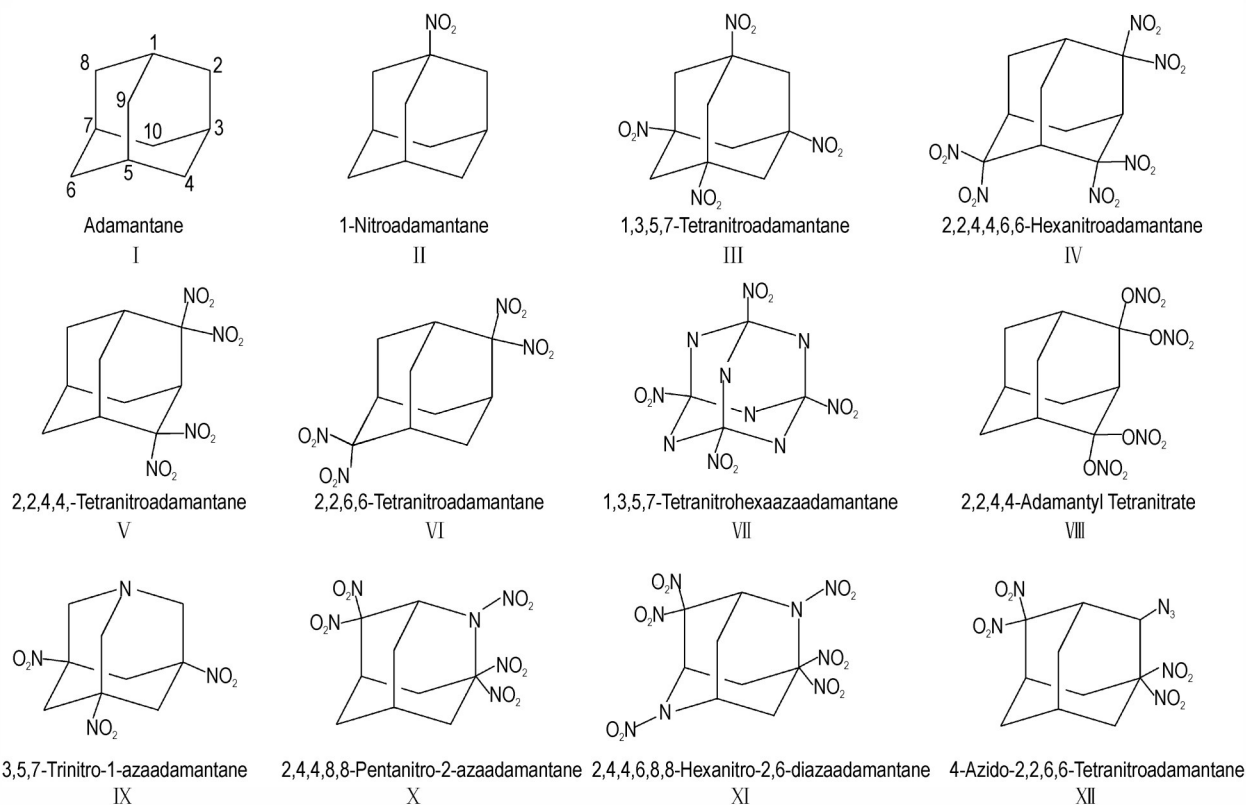


图1 金刚烷及部分金刚烷硝基衍生物分子结构

Fig.1 Molecular structures of adamantane and some derivatives of adamantane

因为该化合物对称性差于前者,但空间位阻低于后者。

金刚烷衍生物笼形骨架的热分解路径研究起步很早。1968年 Kazanskii 等^[7]通过分析金刚烷热分解产物,提出金刚烷热分解路径(图2路径 I):金刚烷内的12个C—C键等价,在热分解中断裂任一C—C键后生成双环壬烷结构,该结构可直接分解为单环芳烃,也可能按甲基茛满→茛满或萘→单环芳烃的顺序分解。Feinstein 等^[10]也通过分析热分解产物提出,1-硝基金

刚烷脱硝基后生成的金刚烷自由基有三条分解路径(图2路径 II):(1)吸收质子生成金刚烷;(2)与NO₂自由基再次反应生成亚硝酸酯;(3)逐步裂解为芳香烃和多种含1~4个C原子的碳氢化合物。然而,上述热分解研究年代久远,研究手段相对落后,且未考虑分子间的复杂反应,未阐明各分解路径的分布情况,近年来也缺少相关研究。很显然,金刚烷及其衍生物的骨架热分解机理研究并不深入。

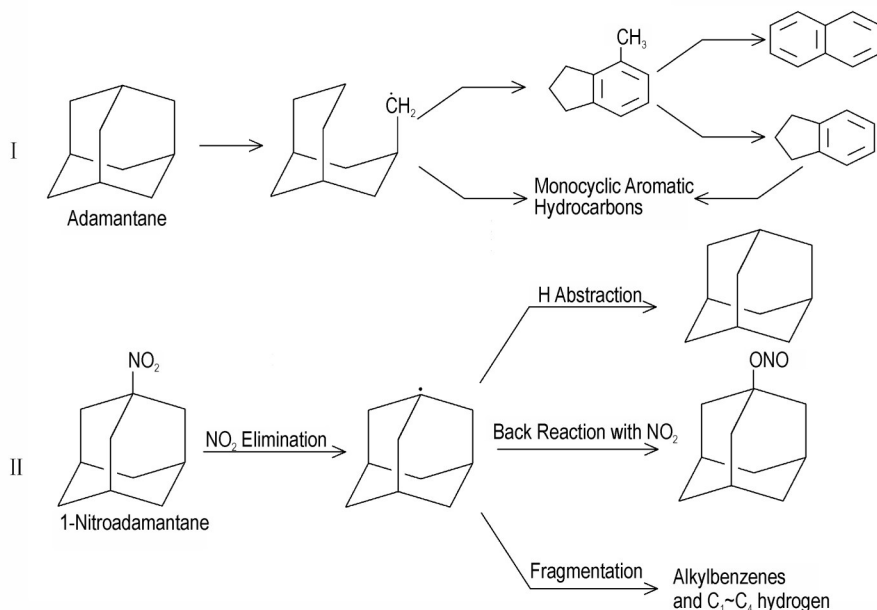


图2 金刚烷(I)与1-硝基金刚烷(II)的热分解路径^[10]

Fig.2 Thermal decomposition pathways of adamantane (I) and 1-nitroadamantane (II)^[7,10]

如上所述,目前金刚烷衍生物的热分解研究较深入,尤其是在理论计算领域已取得重大突破。肖鹤鸣等^[24]通过密度泛函理论计算推测,六氮杂金刚烷的含能衍生物将比对应的金刚烷含能衍生物具有更高的能量水平,然而迄今为止仅有三氮杂金刚烷含能衍生物^[25]见于报道。此外,金刚烷及多氮杂金刚烷骨架结构的分解路径不够深入。

3 立方烷衍生物

不同于张力很小的金刚烷,立方烷分子内张力相当大,且热稳定性良好,在200℃下才开始分解。立方烷合成难度较高,1964年由Eaton等^[26]首次合成。部分已报道的立方烷衍生物分子结构如图3所示。

1984年Eaton等^[27]报道的1,4-二硝基立方烷(图3化合物II)是首个成功合成的多硝基立方烷,其熔点高达260℃,且熔化前无明显分解,因硝基基团对电荷的强吸引能力稳定了分子体系,其热稳定性优于立方烷。后续

合成的1,3,5-三硝基立方烷和1,3,5,7-四硝基立方烷(图3化合物III,IV)^[28],五硝基立方烷和六硝基立方烷(图3化合物V,VI)^[29]热分解温度均高于250℃。2000年Eaton等^[30]合成的七硝基立方烷和八硝基立方烷(图3化合物VII, VIII)热分解温度仍高于200℃。其中,八硝基立方烷实现了零氧平衡,热稳定性良好,理论和实测密度分别为2.06 g·cm⁻³和1.979 g·cm⁻³,是有史以来性能最为理想的单质炸药之一^[31]。

高C—C键张力赋予了立方烷衍生物与众不同的热分解路径。Kılıç等^[32]采用第一性原理研究发现立方烷在1600~1700 K下通过C—C键断裂异构化为更稳定的环辛四烯分子。Maslov等^[33]通过紧束缚势(tight-binding potential)模拟进一步明确了1050~2000 K下真空中的立方烷热分解路径为立方烷→三环辛二烯→二环辛三烯→环辛四烯→苯和乙炔(见图4)。Owens^[34]通过半经验分子轨道计算发现,多硝基立方烷的笼形骨架C—C键弱于外围的C—NO₂键,最可能

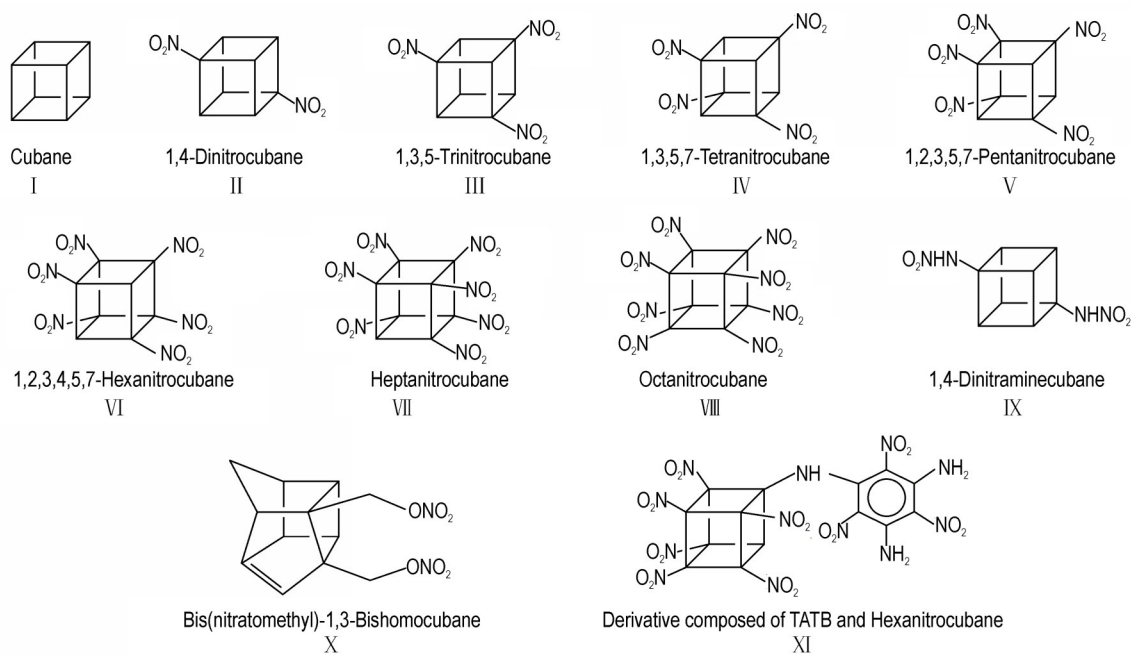


图3 立方烷和部分立方烷衍生物的分子结构图

Fig.3 Molecular structures of cubane and some derivatives of cubane

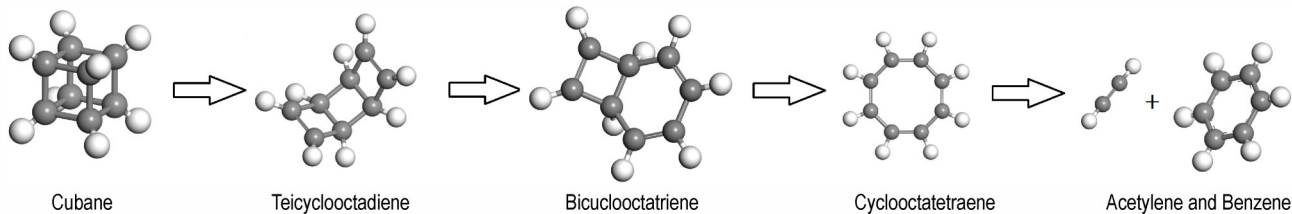


图4 真空中立方烷的热分解路径^[33]

Fig.4 Thermal decomposition of cubane in vacuum^[33]

的初始分解路径是连续断裂两次C—C键。张骥等^[35]通过密度泛函理论计算获得了类似结论,提出多硝基立方烷的热分解初始反应为立方烷骨架和中间产物的C—C键的连续断裂。杨镇等^[36]采用分子动力学模拟研究提出了八硝基立方烷的三条分解路径,均起始于三次C—C键断裂,分解产物中NO₂主要来源于C—NO₂键断裂,NO₂在反应前期迅速生成并随反应进行而逐步耗尽,终态产物主要为O₂、CO₂和N₂。此外Chaban等^[37]采用从头算和半经验计算提出多硝基立方烷的热分解始于硝基的异构化,该反应放热促进了C—C键断裂,使多硝基立方烷分子异构化。

随着分子结构的复杂化,立方烷衍生物的热分解也变得更加复杂。对甲基立方烷的热分解实验^[38],以及多硝基氮杂立方烷和多硝氨基立方烷(图3化合物IX)的密度泛函理论研究^[39-40]发现,它们的热分解均始于笼状骨架的开环,并形成同分异构体,而羧基会显著加快金刚烷骨架的分解^[41]。高立方烷衍生物(图3

化合物X)因骨架结构的变化,其热分解可能不再始于骨架C—C键^[42];Zhang等^[43]采用第一性原理研究了多硝基立方烷与三氨基三硝基苯(TATB)结合产物(图3化合物XI),发现其热分解可能始于C—NO₂键而非立方烷骨架C—C键。

综上所述,立方烷含能衍生物的热分解通常始于骨架C—C键断裂并导致异构化,其中多硝基立方烷热稳定性优良,是理想的潜在高能钝感含能材料。尽管立方烷衍生物合成困难,但得益于近年来迅速发展的理论计算和数值模拟技术,立方烷衍生物热分解研究相对深入,尤其是笼形结构分解路径和中间产物已较明确。

4 异伍兹烷衍生物

异伍兹烷的笼形结构张力介于金刚烷和立方烷之间,是理想的新一代笼形高能分子骨架结构。当前异伍兹烷含能衍生物研究较多的是CL-20和二硝基四氧

杂二氮杂四环十二烷(4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane, TEX),部分异伍兹烷衍生物分子结构如图4所示。

20世纪80年代,Nielsen等^[47]以六苄基六氮杂异伍兹烷为前体首次合成了CL-20(如图5化合物II),发现其密度大($2.044\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),能量高(高出HMX约10%~15%)^[48],热稳定性能良好,在较低温度下不发生自加速反应^[49]。

早期实验发现,CL-20的N—NO₂键断裂是热分解初始反应和热分解速率控制步骤^[50]。在较低的温度下(200℃左右),CL-20的热分解完全是固态过程,符合一级自催化动力学规律,当分解深度在0~50%范围内时,其反应符合成核和生长的Avrami-Erofeyev方程,并在热分解初期伴随有晶体相变,初始晶型、晶体尺寸和形态特征均会影响其热分解^[51-53]。Naik等^[54]采用气相色谱-质谱在800℃下对CL-20热分解进行了研究,结果表明CL-20骨架稳定性主要来源于连接了两个五元环的C—C键,分解产物中六元环可稳定存在。外界压力也是影响CL-20热分解的重要因素,实验证实压力越高CL-20的热分解越剧烈^[55-56]。

CL-20热分解的模拟计算有助于揭示其初始化学反应规律。早期的CL-20分子轨道计算^[57]和从头算分子动力学研究^[58]已证实CL-20的热分解引发键为N—NO₂,脱硝基在热分解初期占主导并决定了初始反应活化势垒。尽管CL-20拥有多种晶型(常压下拥有 α 、 β 、 γ 和 ε 四种晶型,其中 α -CL-20可含水),但分子动力学模拟研究^[59-60]显示,常见晶型的热分解初始反应路径没有显著差别。密度泛函理论研究^[61-62]发现了CL-20的其他初始分解途径,包括HONO消除反应和直接分解为两个高能分子,后者可能是CL-20分解能释放大量能量的原因之一,至此CL-20的热分解初始反应有如图6所示的三条路径。近年来分子动力学模拟研究^[62-63]表明,CL-20初始密度越大则初始分解反应速率越高,分解过程中更易形成团簇且团簇难以分解;温度的提升不会改变CL-20热分解的初始反应,但会让骨架更早、更快裂解,并加快水和N₂的生成。

1979年首次合成的4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷(TEX,图5化合物III)能量水平略逊于HMX,但密度高($1.99\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)且机械感度和热感度显著优于CL-20,与RDX、硝化棉和铝粉等含

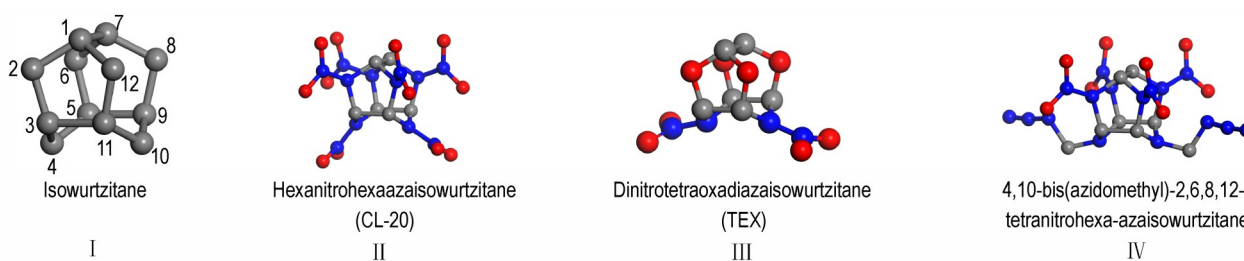


图5 异伍兹烷及其部分衍生物分子结构^[44-46]

Fig.5 Molecular structures of isowurtzitane and some derivatives of isowurtzitane^[44-46]

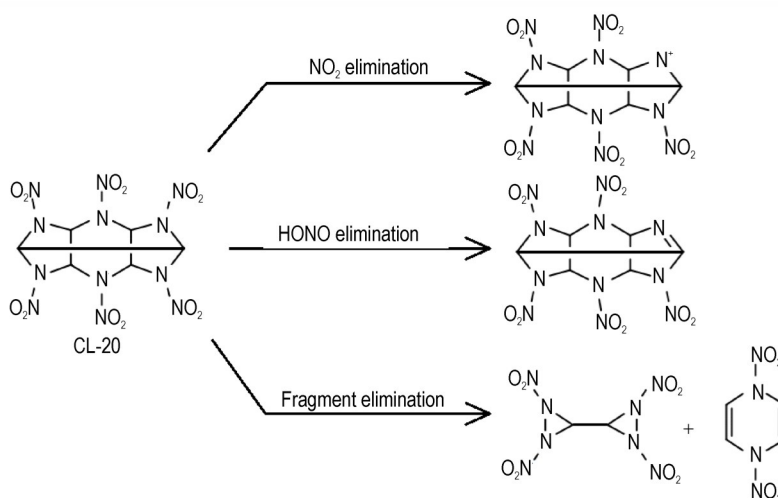


图6 CL-20热分解的主要初始反应路径^[62]

Fig.6 Main initial reactions of the pyrolysis of CL-20^[62]

能材料的相容性好,是潜在高能钝感含能化合物^[65-67]。通过热分解实验^[68-69]已获得了较精确的TEX自加速分解温度(512.69 K)、热爆炸的临界温度(527.42 K)、热分解活化能(437.25 kJ·mol⁻¹)等数据。

TEX与CL-20类似,热分解也始于N—NO₂键断裂^[70-71],但其升温过程中存在复杂的热现象。1999年Stepanov等^[72]发现TEX升华和热分解同时进行,不能通过Arrhenius方程描述其热分解。Gańczyk等^[73]研究表明常温常压下加热TEX首先发生升华,其次才是热分解;但在密闭容器内加热TEX主要观察到热分解而不是升华,样本量越大热分解越显著。Vargeese等^[74]研究发现,TEX在热分解初始阶段发生升华、熔化和热分解,其中升华首先发生,随后熔化和热分解成为主导。

分子动力学方法在TEX热分解研究中也已有应用。Xiang等^[75]通过从头算分子动力学模拟发现,N—NO₂键断裂是TEX分子主要初始反应,热分解产生的H自由基可促进其他未反应TEX分子分解。Yang等^[75]发现,在不同温度下TEX分解路径几乎相同,首先是N—NO₂键断裂,随后是邻位C—O键断裂并导致笼状结构裂解;较低温度下不易产生团簇,而高温下反应前期产生大量团簇,随后迅速分解。

异伍兹烷其他衍生物的热分解报道较少,2020年Luk'yanov等^[46]发现4,10-二(叠氮甲基)-2,6,8,12-四硝基六氮杂异伍兹烷(图5化合物IV)的正生成焓比CL-20高2~2.5倍,且具有较高的热分解起始温度(205 °C)和较大的密度(1.93 g·cm⁻³)。

由上述CL-20和TEX的热分解研究结果推测,多硝基异伍兹烷热分解均始于脱硝基。但目前异伍兹烷衍生物的热分解研究集中于CL-20与TEX,其他异伍兹烷衍生物的热分解鲜有报道,故该结论还需进一步验证,异伍兹烷衍生物热分解的其它特性也有待深入探究。

5 结论与展望

得益于笼形骨架结构的高张力能,笼形含能化合物往往能量水平更高、堆积密度更大,其热分解行为也比传统单环化合物更加复杂,是含能材料领域的研究难点。根据已有的笼形化合物热分解研究进展,可得出以下结论:

(1) 金刚烷类含能化合物的热分解始于外围活性基团,且基团与骨架的结合位点对其热安定性有重大

影响:若活性基团位于桥头C上,可有效提高分子热稳定性;若非桥头C原子上连接有两个活性基团,则会严重削弱分子的热稳定性。

(2) 立方烷类含能化合物的热分解通常始于骨架C—C键的断裂,并导致开环。得益于高度对称的分子结构和硝基对体系内电子的强吸引作用,多硝基立方烷的热稳定性优良,尤其是八硝基立方烷最为理想。

(3) 典型异伍兹烷含能化合物CL-20与TEX的热分解均始于C—NO₂键断裂,推测多硝基异伍兹烷热分解始于脱硝,且不受硝基数目多寡和骨架杂原子类型(N原子和/O原子)的影响。

为深入探究笼形含能化合物热分解机理,可从如下几个方面展开后续研究:

(1) 进一步丰富笼形含能化合物的种类并开展热分解实验。尽管多硝基六氮杂金刚烷、多硝基氮杂立方烷^[40]等多种笼形含能化合物的性能已有理论预测,然而这些化合物尚未成功合成。部分笼形含能化合物,如金属络合物形笼状骨架化合物,其热分解实验研究几乎是一片空白。

(2) 开展笼形化合物热分解系统性研究。目前金刚烷衍生物热分解研究已初步形成体系,但立方烷和异伍兹烷衍生物的热分解研究尚不成系统。此外,对于金刚烷、立方烷、异伍兹烷和其他笼形化合物之间的热分解机理差异,及其所导致的性能差异也缺乏对比研究。

(3) 开展笼形化合物笼状骨架的热分解机理研究。目前对金刚烷衍生物的热分解研究集中于硝基等骨架外基团,骨架的热分解路径不够明确,而异伍兹烷衍生物笼形骨架的热分解研究目前集中于CL-20等少数化合物,导致热分解研究不全面,尚缺乏规律性结论。

参考文献:

- [1] Cichra D A, Adolph H G. Nitrolysis of dialkyl tert-butylamines [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1982, 47(12): 2474-2476.
- [2] Li Sheng-hua, WANG Yuan, QI Cai, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [3] Chen Shao-li, Yang Zi-run, Wang Bin-jie, et al. Molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1123-1128.
- [4] 周静, 张俊林, 丁黎, 等. 笼状骨架含能化合物构建研究进展 [J]. *含能材料*, 2019, 27(8): 708-716.
ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, DING Li, et al. Progress in the construction of cage-like skeleton energetic compounds [J].

- Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(8): 708–716.
- [5] Landa S, Machacek V. Adamantane, a new hydrocarbon extracted from petroleum[J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, 1933, 5: 1–5.
- [6] Prelog V, Seiwert R. Über die synthese des adamantans[J]. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1941, 74(10): 1644–1648.
- [7] Kazanskii B A, Shokova E A, Korosteleva T V. The pyrolysis of adamantane[J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Ussr Division of Chemical Science*, 1968, 17(11): 2506–2508.
- [8] XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Computational studies on polynitrohexaazaadamantanes as potential high energy density materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(17): 5929–5933.
- [9] XU Xiao-juan, ZHU Wei-hua, GONG Xue-dong, et al. Theoretical studies on new potential high energy density compounds (HEDCs) adamantyl nitrates from gas to solid[J]. *Science in China Press*, 2008, 51(5): 427–439.
- [10] Feinstein A I, Field E K, Ihrig P J, et al. Pyrolysis of 1-Nitroadamantane[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1971, 36(7): 996–998.
- [11] Sollott G P, Gilbert E E. A facile route to 1,3,5,7-tetraaminoadamantane. Synthesis of 1,3,5,7-tetranitroadamantane[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1980, 45: 5405–5408.
- [12] 张萍萍, 凌亦飞, 孙露, 等. 2,2,4,4,6,6-六硝基金刚烷的合成、表征及晶体结构[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 646–653.
ZHANG Ping-ping, LING Yi-fei, SUN Lu, et al. Synthesis, characterization and crystal structure of 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 646–653.
- [13] 孙露, 凌亦飞, 张萍萍, 等. 2,2,4,4-四硝基金刚烷的合成与表征[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 447–453.
SUN Lu, LING Yi-fei, ZHANG Ping-ping, et al. Synthesis and characterization of 2,2,4,4-tetranitroadamantane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 447–453.
- [14] 凌亦飞, 露孙, 罗军. 2,2,6,6-四硝基金刚烷的合成与表征[J]. 含能材料, 2015, 23(9): 877–881.
LING Yi-fei, SUN Lu, LUO Jun. Synthesis and characterization of 2,2,6,6-tetranitroadamantane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(9): 877–881.
- [15] VanKrevelen D W. 聚合物的性质: 性质的估算及其与化学结构的关系[M]. 北京: 科学技术出版社, 1981.
- [16] 王飞, 许晓娟, 肖鹤鸣, 等. 多硝基金刚烷生成热和稳定性的理论研究[J]. 化学学报, 2003, 61(12): 1939–1943.
WANG Fei, XU Xiao-juan, XIAO He-ming, et al. Theoretical studies on heat of formation and stability for polynitroadamantanes[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(12): 1939–1943.
- [17] Xu X J, Xiao H M, Gong X D, et al. Theoretical studies on the vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanisms for polynitroadamantanes[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(49): 11268–11274.
- [18] 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(1): 40–44.
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on the vibrational spectra, thermodynamic properties for polynitroadamantanes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 40–44.
- [19] 许晓娟, 肖鹤鸣, 居学海, 等. 1,3,5,7-四硝基金刚烷结构和性能的理论研究[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 27–32.
XU Xiao-juan, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Theoretical study on the structure and properties of 1,3,5,7-Tetranitroadamantane[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(1): 27–32.
- [20] 侯天骄, 孙露, 罗军. 3,5,7-三硝基-1-氮杂金刚烷的合成工艺[J]. 含能材料, 2018, 26(7): 585–589.
HOU Tian-jiao, SUN Lu, LUO Jun. Synthesis process of 3,5,7-trinitro-1-azaadamantane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(7): 585–589.
- [21] HOU Tian-jiao, RUAN Hong-wei, WANG Gui-xiang, et al. 2,4,4,8,8-Pentanitro-2-azaadamantane: A high-density energetic compound[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2017(46): 6957–6960.
- [22] ZHANG Jian, HOU Tian-jiao, ZHANG Lin, et al. 2,4,4,6,8,8-Hexanitro-2,6-diazaadamantane: A high-energy density compound with high stability[J]. *Organic Letters*, 2018, 20(22): 7172–7176.
- [23] 蔡荣斌, 张健, 罗军. 4-叠氮基-2,2,6,6-四硝基金刚烷的合成与热稳定性[J]. 含能材料, 2020, 28(7): 603–608.
CAI Rong-bin, ZHANG Jian, LUO Jun. Synthesis and thermal stability of 4-azido-2,2,6,6-tetranitroadamantane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 603–608.
- [24] 肖鹤鸣, 许晓娟, 邱玲. 高能量密度材料的理论设计[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 84–92.
- [25] HOU Tian-jiao, ZHANG Jian, WANG Chen-jiao, et al. A facile method to construct a 2,4,9-triazaadamantane skeleton and synthesize nitramine derivatives[J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2017, 4: 1819–1823.
- [26] Eaton P E, Cole T W. Cubane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86: 3157.
- [27] Eaton P E, Shankar B K R. Synthesis of 1,4-dinitrocubane[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1984, 49(1): 185–186.
- [28] Eaton P E, XIONG Yu-sheng, Gilardi R. Systematic substitution on the cubane nucleus. Synthesis and properties of 1,3,5-trinitrocubane and 1,3,5,7-tetranitrocubane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(22): 10195–10202.
- [29] Lukin K, LI Jian-chang, Gilardi R, et al. Anions stabilized by β -nitro groups: The acidity and ortho-metalation of nitrocubanes-penta- and hexanitrocubanes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 1996, 35(8): 864–866.
- [30] ZHANG Mao-xi, Eaton P E, Gilardi R. Hepta- and octanitrocubane[J]. *Angewandte Chemie*, 2000, 112(2): 422–426.
- [31] Eaton P E, ZHANG Mao-xi, Gilardi R, et al. Octanitrocubane: A new nitrocarbon[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 1–6.
- [32] Kılıç Ç, Yildirim T, Mehrez H, et al. A first-principles study of the structure and dynamics of C_8H_8 , Si_8H_8 , and Ge_8H_8 molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(12): 2724–2728.
- [33] Maslov M M, Lobanov D A, Podlivaev A I, et al. Thermal stability of cubane C_8H_8 [J]. *Physics of the Solid State*, 2009, 51(3): 645–648.

- [34] Owens F J. Molecular orbital calculation of decomposition pathways of nitrocubanes and nitroazacubanes [J]. *Journal of molecular structure. Theochem*, 1999, 460(1): 137-140.
- [35] ZHANG Ji, XIAO He-ming. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanism of octanitrocubane [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 116 (24): 10674-10683.
- [36] 杨镇, 何远航. 八硝基立方烷高温热分解分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2016, 32(4): 921-928.
YANG Zhen, HE Yuan-hang. Pyrolysis of octanitrocubane via molecular dynamics simulations [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32 (4), 921-928.
- [37] Chaban V V, Prezhd O V. Energy storage in cubane derivatives and their real-time decomposition: Computational molecular dynamics and thermodynamics [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(1): 189-194.
- [38] LI Zhi, Anderson S L. Pyrolysis chemistry of cubane and methylcubane: The effect of methyl substitution on stability and product branching [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107(8): 1162-1174.
- [39] CHI Wei-jie, LI Lu-lin, LI Bu-tong, et al. Looking for high energy density compounds among polynitraminecubanes [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(2): 571-580.
- [40] 郑剑. 硝基立方烷及其氮杂衍生物的能量特性计算研究[J]. 固体火箭技术, 1995, 18(1): 45-53.
ZHENG Jian. The computational investigation of energetic performances of nitrocubanes and nitroazacubanes [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(1): 45-53.
- [41] Prokudin V G, Lagodzinskaya G V, Dubikhin V V, et al. Thermal transformations of cubane derivatives [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2005, 46(6): 800-804.
- [42] Rajkumar S, Choudhari R S, Chowdhury A, et al. Synthesis and pyrolysis studies of bis (nitratomethyl)-1, 3-bishomocubane-A high-energy high-density liquid [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 563: 38-45.
- [43] ZHANG Jian-ying, GONG Xue-dong. The effect of nitro groups on the structures and energetic properties of the derivatives composed of TATB and cubane [J]. *Structural Chemistry*, 2017, 28(3): 645-654.
- [44] YANG Zong-wei, WANG Hao-jing, ZHANG Ji-chuan, et al. Rapid cocrystallization by exploiting differential solubility: An efficient and scalable process toward easily fabricating energetic cocrystals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20 (4): 2129-2134.
- [45] Gatilov Y V, Rybalova T V, Efimov O A, et al. Molecular and crystal structure of polycyclic nitramines [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 2005, 46(3): 566-571.
- [46] Luk'yanov O A, Parakhin V V, Shlykova N I, et al. Energetic *N*-azidomethyl derivatives of polynitro hexaazaisowurtzitane series: CL-20 analogues having the highest enthalpy [J]. *New journal of chemistry*, 2020, 44(20): 8357-8365.
- [47] Nielsen A T. Polycyclic amine chemistry [M]. Academic Press, San Diego, 1991: 95-124.
- [48] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1690-1694.
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Review of the development of application technologies of CL-20 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12): 1690-1694.
- [49] 徐容, 陈松林, 周建华, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的热性能研究 [J]. 火炸药学报, 2002, 25(4): 25-26.
XU Rong, CHEN Song-lin, ZHOU Jian-hua, et al. Study on thermal function of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25 (4): 25-26.
- [50] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87 (2): 145-151.
- [51] Löbbecke S, Bohn M A, Feil A, et al. Thermal behavior and stability of HNIW (CL-20) [C]//Proceedings of 29th International Conference of ICT. Karlsruhe, 1998: 1-15.
- [52] Nedelko V V, Chukanov N V, Raevskii A V, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 255-259.
- [53] 何少蓉, 张林军, 衡淑云, 等. 量气法研究 CL-20 热分解动力学 [J]. 含能材料, 2007, 15(5): 515-518.
HE Shao-rong, ZHANG Lin-jun, HENG Shu-yun, et al. Study on thermal decomposition kinetics of hexanitrohexaazaisowurtzitane by gasometric method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 515-518.
- [54] Naik N H, Gore G M, Gandhe B R, et al. Studies on thermal decomposition mechanism of CL-20 by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2-3): 630-635.
- [55] 许丽娟, 曹雄, 冯翼鲲, 等. 含能材料 CL-20 的热安全性测试分析 [J]. 安全与环境学报, 2018, 18(1): 74-78.
XU Li-juan, CAO Xiong, FENG Yi-kun, et al. Test and analysis for the thermal safety of the energetic material known as CL-20 [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(1): 74-78.
- [56] Bari R, Denton A A, Fondren Z T, et al. Acceleration of decomposition of CL-20 explosive under nanoconfinement [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(6): 2649-2655.
- [57] 张骥, 肖鹤鸣, 贡雪东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷气相热解引发反应的理论研究 [J]. 含能材料, 2000, 8(4): 149-154.
ZHANG Ji, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Theoretical study on pyrolysis initiation reactions of hexanitrohexaazaisowurtzitane in gas phase [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(4): 149-154.
- [58] Isayev O, Gorb L, Qasim M, et al. Ab initio molecular dynamics study on the initial chemical events in nitramines: thermal decomposition of CL-20 [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(35): 11005-11013.
- [59] 张力, 陈朗, 王晨, 等. CL-20 初始热分解反应机理的分子动力学计算 [J]. 火炸药学报, 2012, 35(4): 5-9.
ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Mechanism of the initial thermal decomposition of CL-20 via molecular dynamics simulation [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(4): 5-9.
- [60] 张力, 陈朗, 王晨, 等. 水分子对 α 相 CL-20 热分解机理影响的分子动力学研究 [J]. 物理化学学报, 2013, 29(6): 1145-1153.
ZHANG Li, CHEN Lang, WANG Chen, et al. Mechanism of the initial thermal decomposition of CL-20 via molecular dynamics simulation [J]. *Chinese Journal of Explosives and Pro-*

- pellants, 2012, 35(4): 5–9.
- [61] Okovytyy S, Kholod Y, Qasim M, et al. The mechanism of unimolecular decomposition of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane. A computational DFT study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109 (12): 2964–2970.
- [62] Kumar M A, Ashutosh P, Vargeese A A. Decomposition mechanism of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) by coupled computational and experimental study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(18): 4014–4020.
- [63] WANG Fu-ping, CHEN Lang, GENG De-shen, et al. Effect of density on thermal decomposition mechanism of ϵ -CL-20: a ReaxFF reactive molecular dynamics simulation study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20 (20): 22600–22609.
- [64] WANG Fu-ping, CHEN Lang, GENG De-shen, et al. Thermal decomposition mechanism of CL-20 at different temperatures by ReaxFF reactive molecular dynamics simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(16): 3971–3979.
- [65] 雷永鹏, 徐松林, 阳世清, 等. 高能炸药 TEX 的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 467–470.
LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing, et al. Progress in high energetic explosive, TEX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 467–470.
- [66] Koch E C. TEX-4, 10-Dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo-dodecane- review of a promising high density insensitive energetic material [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(3): 374–387.
- [67] 王瑞, 孟子晖, 薛敏, 等. DSC 法研究高能炸药 TEX 与推进剂组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 66–69.
WANG Rui, MENG Zi-hui, XU Min, et al. Compatibility of high explosive TEX with components of propellants by DSC method [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(2): 66–69.
- [68] XIAO Li-bai, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal behavior and safety of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitane [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 839–842.
- [69] 王瑞, 孟子晖, 薛敏, 等. TEX 色谱分析条件的建立及热稳定性研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(4): 27–30.
WANG Rui, MENG Zi-hui, XUE Min, et al. Establishment of chromatographic conditions and study on thermal stability of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodecane (TEX) [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(4): 27–30.
- [70] 左玉芬, 常昆, 陈捷, 等. TEX 的热分解特性研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 385–387.
ZUO Yu-fen, CHANG Kun, CHEN Jie, et al. Characteristics of thermal decomposition of TEX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 385–387.
- [71] YANG Li-jun, WU Jun-ying, GENG De-shen, et al. Reactive molecular dynamics simulation of the thermal decomposition mechanisms of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane (TEX) [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 202: 303–317.
- [72] Stepanov R S, Rogozin M V, Kruglyakova L A, et al. Kinetics of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodecane thermal decomposition [J]. *Kinetics and Catalysis*, 1999, 40(1): 51–53.
- [73] Gańczyk K, Zygmunt A, Gołofit T. Thermal properties of TEX decomposition or sublimation [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(2): 967–975.
- [74] Vargeese A A. Decomposition kinetics of substituted energetic isowurtzitane cage molecules hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and TEX: A comparative study [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4(22): 6821–6826.
- [75] XIANG Dong, ZHU Wei-hua. Thermal decomposition of isolated and crystal 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitane according to ab initio molecular dynamics simulations [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(14): 8347–8356.

Review on Thermal Decompositions of Caged Energetic Compounds

HE Jia-jun, GAN Qiang, ZHU Shuang-fei, LI Chang-lin, LIANG Lin, ZHANG Han, FENG Chang-gen

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Caged energetic compounds are the hotspots in the research field of energetic materials due to their high energy and density levels, and the clarification of their thermal decomposition mechanisms is significant to the in-depth study of their detonation mechanisms and the improvement of their thermal stabilities. Herein, the thermal decompositions of energetic adamantanes, cubanes and isowurtzitanes are reviewed according to the clue of their caged skeletons, and the thermal decomposition mechanisms of these three caged compounds are also summarized. The thermal decomposition of energetic adamantanes initiated from the substituents and possessed Bridgehead Carbon Effect. In contrast, the thermal decomposition of energetic cubanes and polynitroisowurtzitanes usually started from the C—C bond in the cage skeleton and the removal of nitro groups, respectively. Future research should further enrich the types of caged energetic compounds and carry out systematic study on thermal decompositions of caged compounds, especially the thermal decomposition mechanisms of the caged skeletons.

Key words: energetic material; thermal decomposition; adamantane derivatives; cubane derivatives; isowurtzitane derivatives

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021122

(责编: 王艳秀)