

四环庚烷的合成

王文涛, 丛 昱, 王晓东, 张 涛

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 以低沸点石油醚/丙酮为混合溶剂, 芳香酮类化合物为光敏剂, 对降冰片二烯异构化生成四环庚烷的反应进行了研究。考察了反应物初始浓度、光敏剂的用量及种类和时间对此反应的影响, 得到四环庚烷合成的最佳工艺条件: 室温下, 初始浓度 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 6% 二苯甲酮为光敏剂, 紫外光照反应 15 h, 可获得 93% 转化率和 100% 选择性。反应液经减压蒸馏即可获得高纯度的四环庚烷燃料(73% 收率, 95% 纯度)。

关键词: 有机化学; 降冰片二烯; 四环庚烷; 光敏异构化

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.003

1 引言

碳氢燃料作为液体推进剂的重要组成部分, 是为各种航空航天飞行器提供动力保障的关键。燃料性能制约着飞行器的飞行性能(包括航程、航速和有效载荷)^[1-2]。目前使用的烃类燃料体积热值一般在 $35 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 难以满足现代化战争的需求, 研制体积热值更大的液体烃类燃料势在必行。四环庚烷是一种典型的高张力笼状液态烃, 稳定性好, 可安全储运, 它的密度为 $0.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 沸点 $108 \text{ }^\circ\text{C}$, 冰点 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, 体积热值约为 $44.1 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, 是一种性能优良的高能燃料添加剂或液体碳氢燃料。四环庚烷的合成方法相对简单, 可由降冰片二烯经光致价键异构化反应得到^[3]。Smith 等^[4]使用苯乙酮(4.4%)作为光敏剂, 氮气氛围下, 乙醚作为溶剂, 获得了 70%~80% 收率的四环庚烷, 但反应时间长达 48 h。刘芳^[5]和朱斌等^[6]分别使用米氏酮和 Zn、La 调整的 TiO_2 及 MCM-41 作为光敏剂、苯类化合物作为溶剂, 反应 12 h, 取得了高达 93.9% 的转化率, 但苯类化合物是一种剧毒溶剂且沸点和四环庚烷接近, 不易除去, 给后续分离纯化带来困难。Akioka^[7]使用极其昂贵的过渡金属羰基

化合物 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 为敏化剂, 异丙醇为溶剂, 获得了 62% 的收率。因此, 进一步探索简便高效合成四环庚烷的方法是一项非常有意义的工作。本研究选择了低沸点石油醚($30 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$)和丙酮作为混合溶剂, 二苯甲酮为光敏剂来合成四环庚烷, 并详细考察了相关实验参数, 得到了最优化的反应条件。此方法具有所用溶剂低毒、催化剂简单易得、分离方便、反应时间短等优点。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

降冰片二烯, 纯度为 98%, Aldrich 公司, 米氏酮, 二苯甲酮, 苯乙酮, 4-甲氧基苯乙酮为上海晶纯生化科技股份有限公司, 石油醚($30 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$)以及丙酮均为分析纯化学试剂, 天津市科密欧化学试剂厂。

主要仪器: Bruker 400 MHz 核磁共振仪, HP6890 安捷伦气相色谱仪。

2.2 实验过程

改进路线方法如图 1 所示。

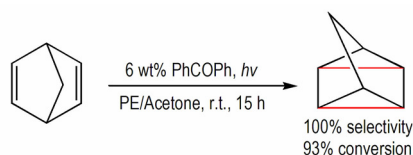


图 1 四环庚烷的改进制备

Fig. 1 Modified preparation of quadricyclane

反应装置如图 2 所示, 内部材料为透光性较好的石英玻璃, 光源为 500 W 中压汞灯。在反应液与汞灯

收稿日期: 2013-11-09; 修回日期: 2013-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(21202163)

作者简介: 王文涛(1984), 男, 助理研究员, 主要从事碳氢燃料研究。
e-mail: wentaowang@dicp.ac.cn

通信联系人: 丛昱(1969-), 女, 研究员, 主要从事航天催化与碳氢燃料合成研究。
e-mail: ycong@dicp.ac.cn

间有一石英套管,在套管内通冷却水以控制反应温度。反应器为箱体结构,防止紫外线对人体造成伤害,反应在氮气保护下进行。

实验步骤为:将一定量的降冰片二烯、溶剂和光敏剂加入到 500 mL 光反应器中,通氮,开冷却循环水,打开紫外灯调节至所需功率 500 W,隔一段时间取样,气相色谱仪(GC)分析检测反应进程。

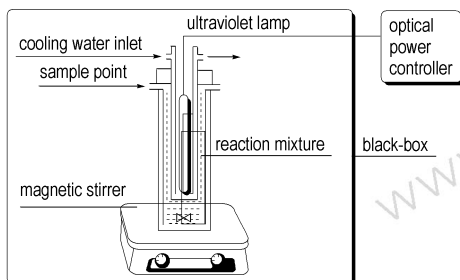


图 2 反应装置图

Fig. 2 Reaction equipment

采用 HP6890 气相色谱仪分析产物的组成,氢火焰检测器,色谱柱为 HP-5,毛细柱(30 m×250 μm×0.25 μm),汽化室温度为 260 °C,检测室温度为 280 °C,柱温采用程序升温,起始温度为 50 °C,停留时间为 3 min,以 8 °C·min⁻¹速率升温至 250 °C。降冰片二烯的出峰时间为 4.065 min,四环庚烷的出峰时间为 5.829 min,反应的选择性均为 100%。

核磁共振仪测定结果表明,分离的四环庚烷纯度为 95%,四环庚烷分子存在三种氢原子,化学位移分别为:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.02 (s, 2H), 1.49 (d, J=4.3 Hz, 4H), 1.35 (t, J=3.8 Hz, 2H); 该分子只含有三种碳原子,化学位移分别为:¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 32.13, 23.12, 14.84。结果与文献[8]一致。

3 结果与讨论

3.1 初始浓度对降冰片二烯转化率的影响

在以石油醚/丙酮(10/1,体积比)作溶剂、二苯甲酮用量为 6%、反应时间为 10 h 的条件下,首先考察了降冰片二烯的初始浓度对转化率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在降冰片二烯初始浓度低于 1.0 mol·L⁻¹时,随降冰片二烯初始浓度的增加,其转化率呈上升趋势;然而,当其浓度大于 1.0 mol·L⁻¹时,其转化率呈下降的趋势。所以,适宜的降冰片二烯初始反应浓度应为 1.0 mol·L⁻¹。

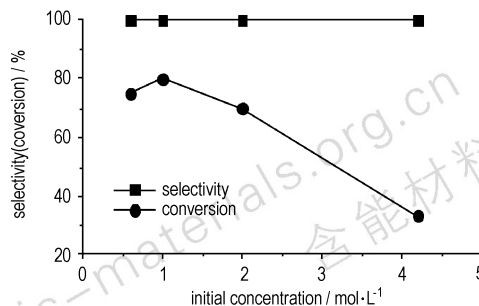


图 3 初始浓度对降冰片二烯转化率和选择性的影响

Fig. 3 Effects of initial concentration on selectivity and conversion of norbornadine

3.2 不同敏化剂对降冰片二烯转化率的影响

芳香酮类均相光敏剂便宜易得,已在诸多光催化有机合成反应中取得不错效果。因此,接下来考察了几种芳香酮类敏化剂(6%)对于反应转化率的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可见,二苯甲酮和米氏酮分别给出 80% 和 76% 的转化率。相比之下,苯乙酮和对甲氧基苯乙酮的结果要低的多,分别为 40% 和 53%。值得注意的是,不加光敏剂的条件下,研究仍然获得了 5% 的转化率,可能是丙酮本身也可以作为一种敏化剂促进反应进行。

表 1 敏化剂对降冰片二烯转化率的影响

Table 1 Effects of the photosensitizer on the conversion of norbornadiene

photosensitizer	conversion percent/%
benzophenone	80
4,4'-bis(diethylamino) benzophenone	76
acetophenone	40
4'-methoxyacetophenone	53

3.3 敏化剂用量对异构化反应的影响

催化剂的用量也是制约化学反应转化率和选择性的关键因素。随后,考察了光敏剂二苯甲酮用量对此反应的影响。结果如图 4 所示。可见,随着敏化剂用量的增加,降冰片二烯异构化生成四环庚烷的转化率也随之增加,在敏化剂用量小于 6% 时,四环烷收率增加较快。当敏化剂用量超过 6% 时,四环烷收率增加缓慢。据此,适宜敏化剂的用量为降冰片二烯质量的 6%。

3.4 降冰片二烯在不同反应时间的异构化结果

最后,以石油醚/丙酮(10/1,体积比)作溶剂、6% 的二苯甲酮为光敏剂、降冰片二烯的初始浓度为 1.0 mol·L⁻¹的条件下,考察降冰片二烯的转化率和

选择性与反应时间的关系,实验结果如图 5 所示。随着反应时间的延长,气相色谱仪(GC)分析显示,四环庚烷的选择性随时间的变化基本不变,接近 100%,降冰

片二烯的转化率在反应初始阶段随反应时间延长而迅速增加,然而,在 15 h 后转化率增长缓慢。综合考虑,选择反应时间为 15 h 较为合适。

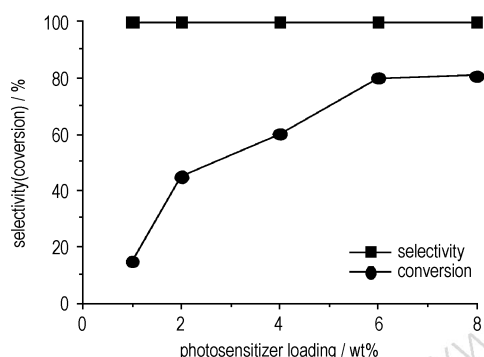


图 4 敏化剂用量对降冰片二烯转化率和选择性的影响
Fig. 4 Effects of photosensitizer loading on the selectivity and conversion of norbornadine

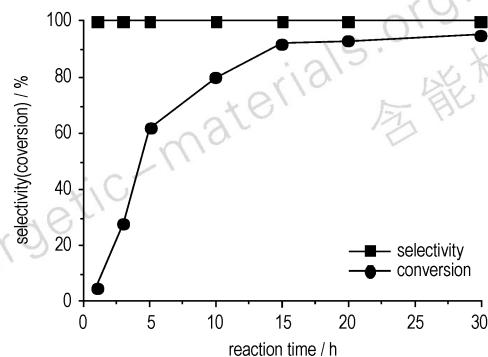


图 5 反应时间对降冰片二烯转化率和选择性的影响
Fig. 5 Effects of reaction time on the selectivity and conversion of norbornadine

4 结 论

以低沸点石油醚/丙酮混合溶剂作反应介质,二苯甲酮作光敏剂,考察了四环庚烷合成反应的系列实验参数。结果表明,在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 6% 催化剂量的条件下,进行降冰片二烯异构化反应,可获得 93% 转化率和 100% 选择性。和文献相比,所用溶剂低毒无害,沸点低,和产物沸点相差较大,极易除去,经减压蒸馏即可获得高纯度的四环庚烷燃料,无色透明液体,收率 73% 左右,纯度为 95%。

参考文献:

- [1] 王贞,卫豪,贺芳,等. 高密度合成烃类燃料研究进展[J]. 导弹与航天运载技术, 2011, 3(313): 41-46.
WANG Zhen, WEI Hao, HE Fang, et al. Development of high-density synthesized hydrocarbon fuel [J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2011, 3(313): 41-46.
- [2] 熊中强,米镇涛,张香文,等. 合成高密度烃类燃料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 359-367.
XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al.

Development of synthesized high density hydrocarbon fuels[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(2): 359-367.

- [3] 刘芳,王莅,张香文. 降冰片二烯异构化反应中敏化剂的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2007, 4(24): 350-355.
LIU Fang, WANG Li, ZHANG Xiang-wen, Progress in sensitizers of sensitized photoisomerization of norbornadiene [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2007, 4(24): 350-355
- [4] Smith C D. Quadricyclane [J]. *Organic Syntheses*, 1988, 6: 962-964.
- [5] 刘芳,王莅,张香文,等. 降冰片二烯光敏异构化反应的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(6): 560-564.
LIU Fang, WANG Li, Zhang Xiang-wen, et al. Study on Isomerization of Norbornadiene by Photosensitizer [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2006, 22(6): 560-564.
- [6] 朱斌. 降冰片二烯光异构化钛催化剂的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007 年.
- [7] Akioka T, Inoue Y, Yanagawa A, et al. A comparative study on photocatalytic hydrogen transfer and catalytic hydrogenation of norbornadiene and quadricyclane catalyzed by $[\text{Rh}_6(\text{CO})_6]$ [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 202: 31-39.
- [8] YANG W R, Jones M W, Li X L, et al. Single molecule conductance through rigid norbornylogous bridges with zero average curvature [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 9072-9080.

Synthesis of Quadricyclane

WANG Wen-tao, CONY Yu, WANG Xiao-dong, ZHANG Tao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: With petroleum ether and acetone as mixed solvents, the photoisomerization of norbornadiene to quadricyclane was studied, including the influences of initial concentration, amount and type of photosensitizer and reaction time. The optimal reaction conditions were obtained as follows: room temperature, initial reaction concentration $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 6% benzophenone, ultraviolet radiation 15 h, which make norbornadine's conversion up to 93% and selectivity of 100%. After vacuum distillation, high purity quadricyclane fuel (95% purity) was gained with 73% isolated yield.

Key words: organic chemistry; norbornadiene; quadricyclane, photoisomerization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.003