

文章编号: 1006-9941(2009)04-0399-05

# 高密度烃燃料四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的合成及性能

杜咏梅, 李春迎, 杨建明, 亢建平, 刘 波, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以双环戊二烯及茛为原料,经 D-A 反应及催化加氢合成了高密度烃燃料四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷。考察了 D-A 反应条件,较佳反应条件下四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的收率为 68.1%。测定了该化合物密度为 0.986 g·cm<sup>-3</sup>,燃烧热为 43.7 MJ·L<sup>-1</sup>, -18 °C 时运动粘度为 97.44 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>,闪点为 50 °C,冰点为 -45 °C,通过 DSC 确定了该化合物在 500 °C 范围内稳定。

**关键词:**有机化学; 高密度烃燃料; 四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷; 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.006

## 1 引 言

高密度烃燃料是密度大于 0.9 g·cm<sup>-3</sup> 的一类合成燃料<sup>[1]</sup>,它具有较高的密度和体积燃烧热,可有效增加飞行器的航程和航速,或在飞行器燃料箱有限的情况下,增加其所携燃料的能量,是超音速飞行器的理想燃料。其中 JP-10、RJ-4<sup>[2-4]</sup> 等高密度烃燃料已应用于美国不同型号的导弹中,我国也已将 JP-10 燃料应用于发动机试验中。但为了进一步提高飞行器的航速,达到高超音速飞行器的要求,JP-10 燃料的密度和燃烧热均达不到要求。因此,密度更高的高密度烃燃料成为世界各国竞相研究的热点和难点<sup>[5-6]</sup>。

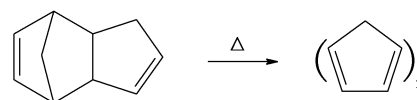
四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷是具有桥环结构的多环烃类化合物,通过量子化学密度泛函理论计算,预测其密度为 1.147 g·cm<sup>-3</sup>,燃烧热为 40 MJ·L<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>,可作为高密度烃燃料或燃料添加剂。目前,四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的合成及其作为高密度烃燃料未见文献报道。本文以茛及双环戊二烯为原料,合成出四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷,考察了反应条件;测定了四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的物性参数,与理论计算基本一致;通过 DSC 分析了其在 500 °C 内的热解行为。

## 2 实验部分

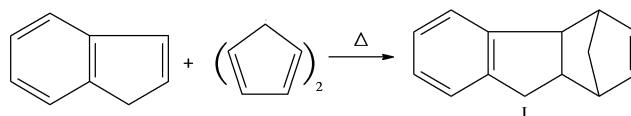
### 2.1 反应历程

首先茛和双环戊二烯在加热条件下发生 D-A 反应得到多环不饱和烯烃 I, I 在催化剂作用下加氢生

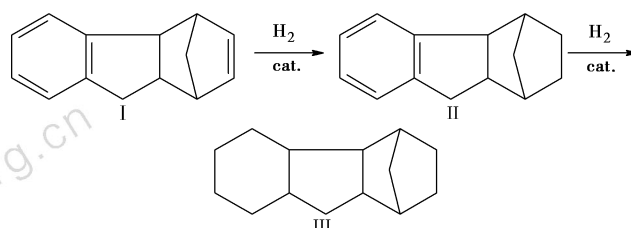
成饱和烃 III,即四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷。反应方程式见 Scheme 1, Scheme 2 和 Scheme 3。



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

### 2.2 仪器和试剂

CJK-1 型快开型反应釜; 300 MHz INOVA 核磁共振波谱仪(CDCl<sub>3</sub> 为溶剂); Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr); HP5989B 型有机质谱仪; GC-930 型气相色谱仪; Netzsch 型高压差热扫描量热仪。

茛,纯度 >95%, 鞍山市贝达合成化工厂; 双环戊二烯,纯度 ≥96%, 江苏湖州康兴化工有限公司; 环己烷,分析纯,天津化学试剂厂; Pd/C,金属含量 5%,含水率 68.17%, 宝鸡瑞科公司。

### 2.3 实验方法

1 L 带搅拌装置的不锈钢高压釜中加入一定配比的双环戊二烯、茛和环己烷,用氮气置换釜内空气后充氮气至一定压力,开启搅拌,加热升温至设定温度,反应

收稿日期: 2008-12-30 修回日期: 2009-03-12

基金项目: 国防科工委基础产品创新计划火炸药科研专项(A0920061370)

作者简介: 杜咏梅(1976-),女,工程师,硕士,从事烃类燃料合成及性能研究。e-mail: dymqw204@sina.com

6~10 h后停止加热,冷却至室温后,加入1%的Pd/C催化剂,用氢气置换釜内空气后,充氢气至5.0 MPa,开启搅拌,加热升温至110 ℃,反应过程中维持釜内压力为5.0 MPa,待压力恒定不降后,反应2 h。降温至室温,卸压,出料。过滤除去催化剂,常压蒸除环己烷,然后减压精馏,在150 Pa,130 ℃,回流比为5:1条件下,得到纯度大于95%的四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷。

色谱分析条件:DB-1毛细管色谱柱,氢火焰离子化检测器(FID),氮气为载气,柱温120 ℃,升温速率10 ℃·min<sup>-1</sup>,终止温度280 ℃,汽化室温度280 ℃,检测器温度250 ℃,面积归一法分析其组成。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构鉴定

在加氢反应中得到了一中间体,对其进行了<sup>13</sup>C NMR、<sup>1</sup>H NMR、IR表征,确证了其结构与II一致。对该化合物继续进行加氢,得到的化合物进行红外表征,发现其苯环特征峰消失;质谱显示分子离子峰为190,表明该化合物即为四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷(III)。

化合物II(1,4-桥亚甲基-1,2,3,4,4a,9a-六氢茛)的结构表征:

<sup>13</sup>C NMR,  $\delta$ : 21.93(CH<sub>2</sub>,C5), 24.99(CH<sub>2</sub>,C6), 32.39(CH<sub>2</sub>,C7), 41.17(CH,C3), 41.43(CH,C4), 41.62(CH<sub>2</sub>,C8), 43.17(CH,C1), 52.64(CH,C2), 124.79(CH,C12), 125.57(CH,C11), 126.04(CH,C13), 126.48(CH,C10), 144.86(CH,C14), 144.92(CH,C9)。

<sup>1</sup>H NMR,  $\delta$ : 0.77(m,<sup>1</sup>H,H<sub>6</sub>), 1.18(m,<sup>1</sup>H,H<sub>5</sub>), 1.56(m,<sup>1</sup>H,H<sub>7</sub>), 2.56(m,<sup>1</sup>H,H<sub>1</sub>), 2.25(m,<sup>1</sup>H,H<sub>4</sub>), 2.76(m,<sup>1</sup>H,H<sub>3</sub>), 2.87(d,<sup>1</sup>H,H<sub>8</sub>), 3.58(d,<sup>1</sup>H,H<sub>2</sub>), 7.08(d,<sup>1</sup>H,H<sub>10</sub>), 7.12(d,<sup>1</sup>H,H<sub>13</sub>), 7.14(t,<sup>1</sup>H,H<sub>11</sub>), 7.16(t,<sup>1</sup>H,H<sub>12</sub>)。

IR(KBr),  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3017(苯环CH伸缩振动), 2947, 2870(烷烃CH<sub>2</sub>,CH伸缩振动), 1477, 1456(苯环骨架伸缩振动), 749(芳环邻位取代特征峰,CH面外弯曲振动)。

四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷结构表征: IR(KBr),  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 2926, 2977(烷烃CH<sub>2</sub>,CH伸缩振动), 1458, 1446(烷烃CH<sub>2</sub>剪式振动)。MS:  $m/e$ 190(M<sup>+</sup>), 121(M<sup>+</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)。

#### 3.2 实验条件对反应的影响

合成四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷反应中,加氢反应(Scheme 3)收率均在98%左右,D-A反应(Scheme

2)是合成的关键,在该反应过程中除了生成多环烯烃I以外,还有其他副产物如环戊二烯三聚体、环戊二烯四聚体及茛与双环戊二烯的加成产物等生成,反应选择性较低,因此对(Scheme 2)反应条件进行优化,以提高合成四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的总收率。

##### 3.2.1 物料比对反应的影响

反应采用一锅法以双环戊二烯及茛为原料,在双环戊二烯分解温度170 ℃反应,环己烷为溶剂,0.5 MPa氮气压力下反应8 h,考察双环戊二烯与茛的物料配比(摩尔比)对第一步反应收率的影响,结果如图1所示。

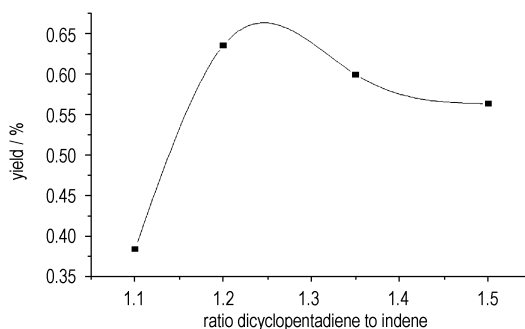


图1 物料比对收率的影响

Fig. 1 Effect of ratio of dicyclopentadiene to indene on yield

由图1可以看出,随物料配比的增加反应收率先增加后减小,物料配比较小时双环戊二烯过量越多越有利于反应进行,但继续增加配比反应收率反而下降。双环戊二烯与茛的配比稍大于1时,有利于茛与环戊二烯的1:1加成产物的生成。但配比大于1.2时,环戊二烯分子自生反应的几率增大,产物中环戊二烯三聚体增加,同时随着配比的增加,环戊二烯分子增加,茛与环戊二烯的1:1加成产物继续与一分子环戊二烯反应生成茛与环戊二烯的1:2加成产物,使反应选择性降低,收率下降。综合考虑,以双环戊二烯与茛的配比为1.2较佳。

##### 3.2.2 温度对反应的影响

温度对D-A反应影响较显著,是该类反应的关键因素。在0.5 MPa氮压下,双环戊二烯160 g,茛116 g,150 mL环己烷,反应6 h,考察温度对反应的影响,结果如图2所示。

由图2可以看出,在较低温度时,随反应温度的升高收率增加,加热有利于反应的进行,说明该反应为吸热反应。温度较低时反应速率较慢,转化率低,升高温度有利于茛与环戊二烯的1:1加成产物的生成。反应温度高于150 ℃,随温度继续升高,收率下降,双环

戊二烯解聚的分子增多,分子间的碰撞几率增加,较多环戊二烯三聚体及茛与环戊二烯的1:2加成产物生成,反应选择性降低。因此,反应以150℃较佳。

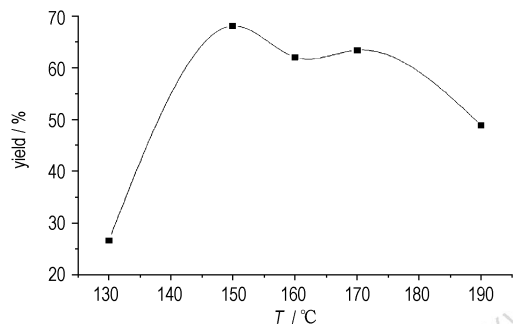


图2 温度对收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on yield

### 3.2.3 反应时间的确定

在150℃双环戊二烯160g,茛116g,150mL环己烷,0.5MPa氮压下,考察了反应收率随时间的变化,结果如图3所示。由图3可以看出,收率随反应时间的延长先增加后减小,7h后收率随时间的延长下降,环戊二烯三聚体及茛与环戊二烯的1:2加成产物等副产物增加,收率下降。因此,反应时间7h为佳。

### 3.2.4 溶剂用量对反应的影响

在150℃,双环戊二烯160g,茛116g,0.5MPa氮压下反应7h,以环己烷为溶剂,考察收率随溶剂用量的变化,结果如图4所示。由图4可以看出,由无溶剂到较小溶剂用量,反应收率下降。这是由于无溶剂时,各种分子的碰撞均较多,主反应与副反应发生的几率均较高,但选择性较低,溶剂的增加使分子的碰撞几率减小,有效碰撞数下降,反应收率有所下降。随溶剂的增加,反应液被稀释,分子的碰撞减少,但副反应减少的较多,此时选择性升高。溶剂再增加,分子稀释的太多,选择性下降,收率下降。综合考虑,以溶剂用量为150mL较佳。

### 3.2.5 压力对反应的影响

在150℃,双环戊二烯160g,茛116g,150mL环己烷,反应7h,考察反应收率随压力的变化,结果如图5所示。由图5可以看出,反应压力对收率的影响较小。体系压力小于0.8MPa时,收率随压力变化基本不变;压力大于0.8MPa后,压力增加对反应选择性稍有影响,收率略下降。由此可见,压力对反应影响较小。综合考虑,以0.5MPa压力反应较佳。

## 4 四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的性能

### 4.1 四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷物性

采用国标、国军标对化合物物性进行了测定,测定结果及测试方法见表1。

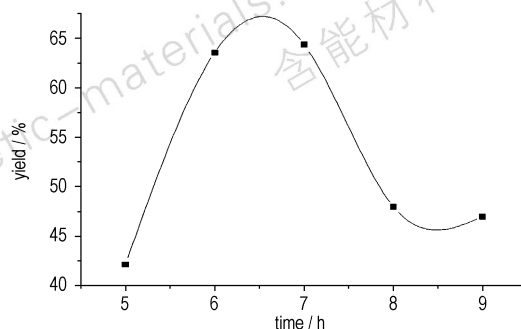


图3 反应时间对收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on yield

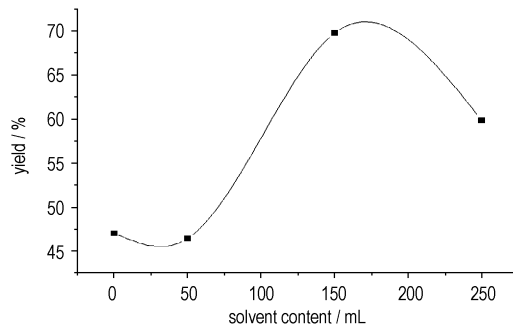


图4 溶剂用量对收率的影响

Fig. 4 Effect of solvent content on yield

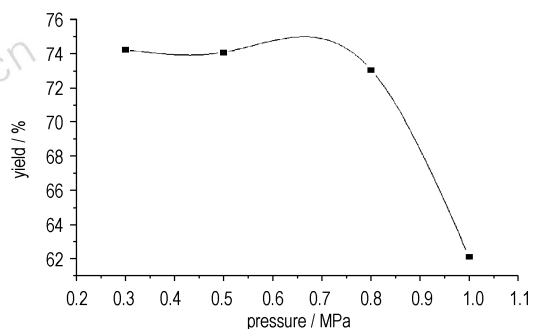


图5 压力对收率的影响

Fig. 5 Effect of pressure on yield

表1 四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷物性及测试方法Table 1 Properties of tetracyclo[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]tetradecane and test methods

test items	test results	test methods
density (20 °C) / g · cm <sup>-3</sup>	0.986	GB/T611 - 88
combustion heat / MJ · L <sup>-1</sup>	43.7	GJB770B - 2005
flash point / °C	50	GB/T261
freezing point / °C	-45	GB/T2430
viscosity / mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> (-18 °C)	97.44	GB/T265

由表1可以看出,四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷密度为0.986 g·cm<sup>-3</sup>,燃烧热为43.7 MJ·L<sup>-1</sup>,与量子化学计算结果相比密度较低,燃烧热较高。该化合物冰点为-45℃,低温性能良好,适用于空军导弹对燃料的使用要求。同时闪点为50℃,容易点火。由此可见,四环十四烷是各项性能优良的高密度烃燃料。

#### 4.2 四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷热裂解性能

对四环十四烷热裂解性能进行了研究,分别进行了高压(2 MPa)DSC及常压密封池DSC表征,结果如图6和图7所示。

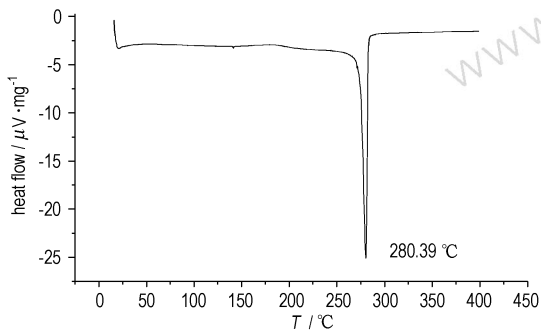


图6 四环十四烷常压密封池DSC曲线

Fig. 6 DSC curve of tetracyclotetradecane at normal pressure

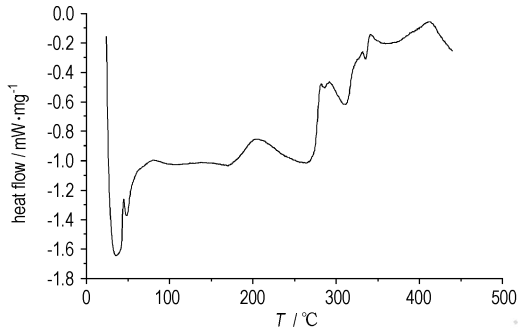


图7 四环十四烷高压DSC曲线

Fig. 7 DSC curve of tetracyclotetradecane at high pressure

由图6可以看出,四环十四烷在常压密封池中所测DSC曲线有一吸热峰,其峰值为280.39℃,可能为分解峰。但该化合物常压下沸点为264℃,温度达到200℃以上密封池内已有一定的压力,沸点较常压下高,由此可判断该峰为气化峰,而并非分解峰。因此,四环十四烷在500℃以内不分解,热稳定性较好。由图7可以看出,敞开体系下四环十四烷随温度升高而挥发,产生较小吸热峰,无明显的吸热峰,体系增加压力只能降低其挥发的速度,但不能阻止其挥发,这是多环高密度烃类燃料的一个共性。

## 5 应用前景分析

四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷具有较高的密度和燃烧热,可以作为燃料为飞行器提供较多的能量,增加其航程和航速。四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的冰点为-45℃,低温性能较好,粘度较低,低温下泵送能力较好,应用范围较广,可以作为基础燃料或燃料添加剂。同时四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的闪点为50℃,较JP-10燃料低6℃,易点火,点火延迟时间较短。由此可见,四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷冰点较低,常温下为液体,密度0.986 g·cm<sup>-3</sup>,燃烧热≥40 MJ·L<sup>-1</sup>,满足海军和空军对燃料的使用要求,是一种性能良好的高密度烃燃料,未来有望替代JP-10燃料作为基础燃料或燃料添加剂。

## 6 小结

(1) 以双环戊二烯和茛为原料,通过D-A反应及催化加氢合成了高密度烃化合物四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷,并确证了化合物结构。

(2) 双环戊二烯与茛的D-A反应是合成四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷的关键步骤,通过优化实验条件,得到较好的反应条件为:150℃,150 mL环己烷,双环戊二烯160 g,茛116 g,在0.5 MPa氮压下反应7 h,此条件下反应总收率为68.1%。

(3) 四环[7.4.0.0<sup>2,7</sup>.1<sup>3,6</sup>]十四烷为带有桥环的多环烃,具有较高的密度和体积燃烧热,同时低温性能较好。其燃烧热为43.7 MJ·L<sup>-1</sup>,密度为0.986 g·cm<sup>-3</sup>,冰点为-45℃,闪点为50℃,燃烧热比JP-10提高了10%,低温性能良好,同时热稳定性较好,可作为基础燃料或燃料添加剂。

### 参考文献:

- [1] 李春迎,杜咏梅,何飞,等. 高密度烃化合物的合成[J]. 化学通报, 2006,69(2): w020.  
LI Chun-ying, DU Yong-mei, HE Fei, et al. Preparation of high density hydrocarbon compound[J]. *Chemistry Bulletin*, 2006, 69(2): w020.
- [2] 周劲松,冯渐超,张志勇,等. 双环戊二烯合成巡航导弹用高密度烃燃料[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003,1(2): 17-21.  
ZHOU Jing-song, FENG Jian-chao, ZHANG Zhi-yong, et al. Synthesis of high density hydrocarbon fuel from dicyclopentadiene for cruise missile[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2003, 1(2): 17-21.
- [3] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Energy and Fuels*, 1999,13(3): 641-649.

- [4] 杜咏梅,李春迎,吕剑. 高密度烃燃料挂式四氢双环戊二烯的合成研究进展[J]. 火炸药学报,2005,28(4): 58-60.  
DU Yong-mei, LI Chun-ying, Lü Jian. Recent developments in the synthesis of exo-tetrahydrodicyclopentadiene [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(4): 58-60.
- [5] 邹吉军,张香文,王莅,等. 高密度液体碳氢燃料合成及应用进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 411-415.  
ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Progress on the synthesis and application of high-density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 411-415.
- [6] 范启明,米镇涛,于燕,等. 高超音速推进用吸热型烃类燃料的热稳定性研究: I 热氧化与热裂解沉积[J]. 燃料化学学报,2002,30(1): 78-82.  
FAN Qi-ming, MI Zhen-tao, YU Yan, et al. Study on thermal stability of endothermic hydrocarbon fuels for hypersonic propulsion: I Thermal oxidation & pyrolytic deposit[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002,30(1): 78-82.
- [7] 西安近代化学研究所. 高碳比化合物物性查询系统[CP/DK].

## Synthesis and Properties of Tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane as a High Density Hydrocarbon Fuel

DU Yong-mei, LI Chun-ying, YANG Jian-ming, KANG Jian-pin, LIU Bo, Lü Jian  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** As a high density hydrocarbon fuel, tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane was synthesized from dicyclopentadiene and indene by D-A reaction and hydrogenation. Under the optimal conditions, the yield of tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane is 68.1%. Properties of tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane were measured (i. e. density is 0.986 g · cm<sup>-3</sup>, volumetric combustion heat is 43.7 MJ · L<sup>-1</sup>, viscosity( -18 °C) is 97.44 mm<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>, flash point is 50 °C, freezing point is -45 °C). Thermal decomposition of tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane was analyzed by DSC. Results show that tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane has high thermal stability.

**Key words:** organic chemistry; high density hydrocarbon fuel; tetracyclo[7.4.0.0<sup>2.7</sup>.1<sup>3.6</sup>] tetradecane; synthesis; property

读者·作者·编者

## 第二届固体推进剂安全技术研讨会暨固体推进剂生产安全协会 第四届会员代表大会在湖北襄樊召开

为了进一步推动固体推进剂安全技术的发展,建立定期的固体推进剂安全技术交流平台,促进固体推进剂安全技术研究成果的推广应用,第二届固体推进剂安全技术研讨会暨固体推进剂生产安全协会第四届会员代表大会于2009年8月12日~8月16日在湖北省襄樊市成功召开。本次会议由航天工业固体推进剂安全技术研究中心、固体推进剂生产安全协会主办,航天科技集团公司四院四十二所承办。

出席本次研讨会的代表来自总装备部(导弹靶场试验总体论证中心、炮兵装备技术研究所)、第二炮兵(二炮装备研究院三所)、航天科技集团公司(一院十四所、四院设计部、四十二所、七四一六厂、八院八〇六所)、航天科工集团公司(二院二一〇所、六院六〇二所、三八九厂、九院江河化工厂)、江西航天经纬化工有限公司、兵器工业集团公司(二〇四所、二一三所、八四五厂)、中国工程物理研究院化工材料研究所、船舶重工集团公司七〇一所、北京理工大学、西北工业大学、海军航空工程学院等20多个单位,共计100余人。本次会议共收到学术论文90余篇,主要内容涉及探索与展望、配方与材料、试验研究、数值模拟、安全评估、综合应用、安全控制及安全防护、安全管理及安全文化等9个方面。经专家评审录用论文83篇,评选优秀论文10篇。

北京理工大学徐更光院士主持大会主题报告,共有38篇论文分别在主会场和分会场进行了交流与讨论。本次会议全面介绍了国内外固体推进剂安全技术、安全管理及相关领域的最新研究进展、研究成果及对未来发展的展望和建议,得到了与会代表的充分肯定,将对固体推进剂及相关技术领域的发展起到积极的推动作用。

(附:另有少量的会议论文集,如有需者请与航天固体推进剂安全技术研究中心联系,电话0710-3219202)

(航天科技集团四院四十二所 李军)