

文章编号: 1006-9941(2010)03-0257-04

离子液体中挂式四氢双环戊二烯的合成

李春迎, 杜咏梅, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 制备了卤化烷基咪唑、卤化烷基吡啶类氯铝酸离子液体, 并以其为催化剂和反应介质, 通过桥式四氢双环戊二烯 (*endo*-THDCPD) 的异构化反应合成了挂式四氢双环戊二烯 (*exo*-THDCPD)。系列氯铝酸离子液体中 *endo*-THDCPD 几乎完全转化为 *exo*-THDCPD。50 °C, 三氯化铝与氯化 1-甲基-3-丁基咪唑的摩尔比为 1.5, 离子液体与桥式四氢双环戊二烯的摩尔比为 1.0, 3 h, 收率 98.3%; 三氯化铝与氯化丁基吡啶的摩尔比为 1.8, 离子液体与桥式四氢双环戊二烯的摩尔比为 0.5, 3 h, 收率 97.8%。分离后的离子液体重复使用五次, 其催化活性保持不变。离子液体中的异构化反应不需溶剂, 收率高、易分离。

关键词: 有机化学; 高密度烃; 挂式四氢双环戊二烯 (*exo*-THDCPD); 离子液体; 异构化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.004

1 引 言

随着宇航工业的飞速发展, 世界各国都在发展高航速、远航程的新型飞行器, 对燃料的密度和燃烧热也提出了新的要求。四氢双环戊二烯是石油碳五馏分双环戊二烯 (DCPD) 的催化加氢产物, 有桥式和挂式两种异构体。桥式四氢双环戊二烯 (*endo*-THDCPD) 密度为 $0.956 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 由于其熔点较高, 无法直接用作液体燃料, 挂式四氢双环戊二烯 (*exo*-THDCPD) 密度为 $0.934 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 净燃烧热为 $39.6 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, 比目前军用和民用煤油型航空燃料的密度和燃烧热均高出 10%, 具有高密度、高热值、低冰点等优点, 可用作导弹、超音速飞行器燃料, 是新型高超音速飞行器的理想燃料, 美军已将其用作巡航导弹用 JP-10 燃料重要组分^[1-3]。

exo-THDCPD 多通过 *endo*-THDCPD 的异构化反应合成, 所用的催化剂多为 Brønsted 酸、Lewis 酸、超强酸和沸石等^[4-6]。室温离子液体具有独特的物理性质和无污染、稳定、不挥发、与有机物的相溶性可调等突出的优点, 是传统有机溶剂的理想替代品, 已作为绿色反应介质成功应用于多种类型有机反应^[7-9]。本实验制备了系列氯铝酸离子液体, 以其为催化剂和反应溶剂, 合成了 *exo*-THDCPD, 优化了反应条件。

收稿日期: 2009-10-19; 修回日期: 2009-12-02

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: 李春迎 (1979-), 女, 博士, 从事高能燃料方面的研究。

e-mail: licy7984@163.com

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: 美国惠普公司 HP5989B 型有机质谱仪; 上海海欣色谱仪器有限公司 GC-930 型气相色谱仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪; 美国 Varian 公司 500MHz INOVA 核磁共振波谱仪。

试剂: 铝镍合金, 锦州天元催化剂厂, 镍含量 $\geq 47\%$; 双环戊二烯, 江苏湖州康兴化工有限公司, 工业品, 纯度 $\geq 96\%$; 1-甲基咪唑, 成都科龙化工试剂厂, 分析纯; 吡啶, 氯丁烷, 溴乙烷, 碘乙烷等均为天津红岩试剂厂分析纯试剂。

2.2 离子液体的制备

2.2.1 氯化 1-甲基-3-丁基咪唑- AlCl_3 离子液体的制备

60 g 1-甲基咪唑与 111 g 1-氯丁烷于三口瓶中混合, 搅拌, 80 °C 氮气保护下回流 40 h, 冷却, 下层乳白色固体乙酸乙酯洗涤, 减压蒸除溶剂后乙酸乙酯-正庚烷重结晶, 得氯化 1-甲基-3-丁基咪唑 ($[\text{bmim}]\text{Cl}$)。85 °C, 一定量 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 中, 加入无水 AlCl_3 固体, 搅拌下减压 30 min, 得 $[\text{bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 离子液体。

2.2.2 氯化丁基吡啶- AlCl_3 离子液体的制备

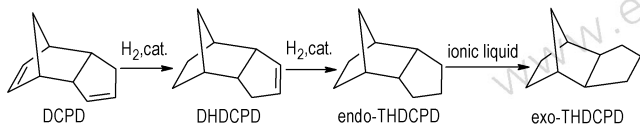
63.2 g 吡啶与 111 g 1-氯丁烷于 0.5 L 高压釜中, 氮气置换体系中的氧气, 搅拌, 120 °C 反应 30 h, 冷却, 减压蒸除剩余的 1-氯丁烷后乙酸乙酯-正庚烷重结晶, 得氯化丁基吡啶 ($[\text{bpy}]\text{Cl}$)。85 °C, 一定量 $[\text{bpy}]\text{Cl}$ 于反应瓶中, 加入无水 AlCl_3 固体, 搅拌下减

压 30 min, 得 [bpy]Cl-AlCl₃ 离子液体。

2.3 *exo*-THDCPD 的合成

endo-THDCPD 的合成: 1 L 不锈钢高压釜中, 加入活化好的骨架镍催化剂和 DCPD 的乙醇溶液, 用氢气置换反应体系中的氧气, 搅拌, 4.0 MPa、110 °C 下反应 9 h, 滤除催化剂, 减压蒸除溶剂, 乙醇重结晶得白色晶体 *endo*-THDCPD。

exo-THDCPD 的合成: 一定量离子液体中加入 *endo*-THDCPD, 升至反应温度, 反应一段时间后冷却, 静置分液, 上层清液气相色谱分析, 下层离子液体 CH₂Cl₂ 洗涤后回收使用。反应方程式如下:



3 结果与讨论

3.1 产物结构分析

endo-THDCPD: ¹³CNMR (CDCl₃): 共有六组碳原子, DEPT 135 显示两组为叔碳, 四组为仲碳原子。δ: 23.09 (C8, C9), 26.90 (C3, C5), 28.80 (C4), 41.62 (C1, C7), 43.34 (C10), 45.49 (C2, C6)。IR (KBr, ν/cm⁻¹): 2946 (s, C—H 不对称伸缩振动), 2866 (s, C—H 对称伸缩振动), 1458 (m, CH₂ 伸缩振动), 1297 (w, CH 弯曲振动)。MS: *m/z* 136 (M⁺), 95 (100)。与标准谱图一致。

exo-THDCPD: ¹³CNMR (CDCl₃): 通过 DEPT135 分析, 分子中共有六组碳原子, 其中两组为仲碳, 四组为叔碳。δ: 27.30 (C4); 28.81 (C3, C5); 32.11 (C10); 32.47 (C8, C9); 40.71 (C1, C7); 48.26 (C2, C6)。IR (KBr, ν/cm⁻¹): 2946, 2866, 1468, 1456, 1297。MS: *m/z* 136 (M⁺), 67 (100)。与标准谱图完全吻合, 与 *endo*-THDCPD 分子离子峰相同, 基峰由 95 变为 67。

3.2 离子液体中三氯化铝用量对反应的影响

考察了 [bmim]Cl-AlCl₃、[bpy]Cl-AlCl₃ 离子液体中 AlCl₃ 用量对离子液体催化活性的影响。50 °C, 离子液体与 *endo*-THDCPD 的摩尔比为 1.0, 反应 3 h 的实验结果如表 1 所示。离子液体的催化活性随 AlCl₃ 用量变化显著, 随着 AlCl₃ 摩尔比的增加, 反应收率明显增高。相同离子液体用量下, *n*(AlCl₃): *n*([bmim]Cl) = 1.5, *n*(AlCl₃): *n*([bpy]Cl) = 1.8 时反应收率达最大值, 之后 AlCl₃ 用量继续增大收率基本保持不变。选择 *n*(AlCl₃): *n*([bmim]Cl) =

1.5, *n*(AlCl₃): *n*([bpy]Cl) = 1.8 为离子液体中最佳 AlCl₃ 用量。

AlCl₃ 与 [bmim]Cl、[bpy]Cl 等卤化铵 (RX) 的摩尔比 *x* ≤ 1 时, 离子以 AlCl₄⁻ 形式存在, 其中 *x* < 1 时, 离子液体显碱性, *x* = 1 时, 离子液体显中性; 1 < *x* < 2 时, 离子以 AlCl₄⁻ 和 Al₂Cl₇⁻ 两种形式存在, 离子液体显酸性。随着离子液体酸性的增强, 催化活性增强; AlCl₃ 与卤化铵的摩尔比过大, 副反应增加, 反应选择性和收率下降。

表 1 不同摩尔比的 AlCl₃ 与卤化铵离子液体中的反应结果

Table 1 Yield of *exo*-THDCPD in ionic liquid at various molar ratio of AlCl₃ to RX

ionic liquid	AlCl ₃ / RX x/mol	conversion /%	selectivity /%	yield /%
[bmim]Cl-AlCl ₃	0.7	8.4	60.7	5.1
	1.0	94.0	97.8	91.9
	1.5	99.2	99.1	98.3
	2.0	99.3	93.4	92.7
[bpy]Cl-AlCl ₃	1.0	59.8	94.0	56.2
	1.2	57.0	95.4	54.4
	1.5	97.5	98.1	95.6
	1.8	99.3	98.5	97.8
	2.0	99.3	97.4	96.7

Note: reaction temperature is 50 °C, *n*(RX-AlCl₃): *n*(*endo*-THDCPD) = 1.0. reaction time is 3 h.

3.3 离子液体用量对反应的影响

50 °C, *endo*-THDCPD 在离子液体中反应 3 h, 不同离子液体用量中反应结果如图 1 所示。由图 1 可见, 离子液体的离子性增强则催化活性增强。[bmim]Cl-AlCl₃ 和 [bpy]Cl-AlCl₃ 离子液体与反应物的摩尔比为 0.5 ~ 1.5 时, 收率高且稳定, 选定离子液体与 *endo*-THDCPD 的较佳摩尔比为 [bmim]Cl-AlCl₃/*endo*-THDCPD = 1.0, [bpy]Cl-AlCl₃/*endo*-THDCPD = 0.5。

3.4 温度对反应的影响

考察了温度对 [bmim]Cl-AlCl₃ 催化的异构化反应的影响, 从图 2 可以看出, 温度对 [bmim]Cl-AlCl₃ 离子液体催化的 *endo*-THDCPD 异构化反应影响不大, 在 15 ~ 80 °C 内, 反应收率均大于 97%, 50 °C 时反应收率达最大值。因此, [bmim]Cl-AlCl₃ 离子液体中 *endo*-THDCPD 异构化反应以 50 °C 较为适宜。

3.5 反应时间的影响

图 3 为 [bmim]Cl-AlCl₃ 离子液体中反应时间对

收率的影响。离子液体催化的 *endo*-THDCPD 异构化反应迅速,15 min 后,反应速率急剧增大,至 1.5 h 基本反应完全,反应 3 h 时收率达最大值,继续延长反应时间收率无明显提高,为确保反应完全,选择最佳反应时间为 3 h。

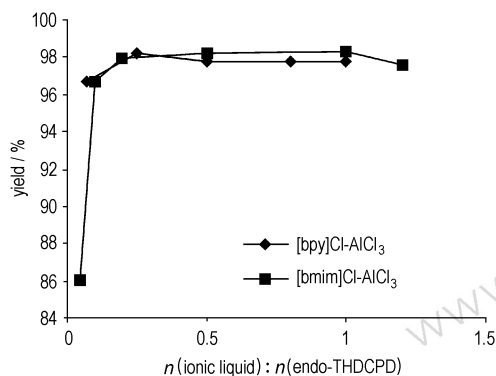


图 1 离子液体用量对反应收率的影响

Fig. 1 Effect of ionic liquid amount on yield of *exo*-THDCPD (50 °C, $n(\text{AlCl}_3) : n([\text{bmim}]\text{Cl}) = 1.5$, $n(\text{AlCl}_3) : n([\text{bpy}]\text{Cl}) = 1.8$, 3 h)

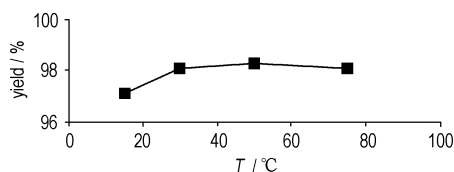


图 2 温度对反应收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on yield of *exo*-THDCPD ($n([\text{bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3) : n(\text{endo-THDCPD}) = 1.0$, 3 h)

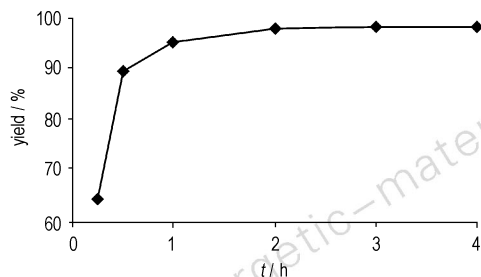


图 3 时间对反应收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on yield of *exo*-THDCPD (50 °C, $n([\text{bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3) : n(\text{endo-THDCPD}) = 1.0$)

3.6 离子液体的重复使用性能

反应产物 *exo*-THDCPD 与离子液体不互溶,通过分液可将离子液体分离,二氯甲烷洗涤纯化后重复使用。实验考察了 $[\text{bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 和 $[\text{bpy}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 离子液体的重复使用性能。由图 4 可见,这两类离子液体均具有良好的重复使用性能,重复使用五次后反

应收率未见明显降低。

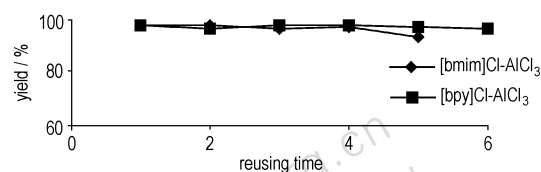


图 4 离子液体的重复使用对收率的影响

Fig. 4 Effect of reusing times of ionic liquid on yield of *exo*-THDCPD (50 °C, $n([\text{bpy}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3) : n(\text{endo-THDCPD}) = 0.5$, $n([\text{bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3) : n(\text{endo-THDCPD}) = 1.0$, 3 h)

3.7 不同离子液体对反应的影响

制备了系列含不同取代基和卤原子的卤化烷基咪唑和卤化烷基吡啶氯铝酸离子液体。其中卤化烷基咪唑和卤化烷基吡啶离子液体与 *endo*-THDCPD 的摩尔比分别为 1.0 和 0.5 时, *endo*-THDCPD 异构化反应结果如表 2 所示。

表 2 不同离子液体中异构化反应结果

Table 2 Isomeric reaction results in different ionic liquids

ionic liquids	AlCl_3/RX x/mol	time /h	conversion /%	selectivity /%	yield /%
$[\text{pmim}]\text{ClI}-\text{AlCl}_3$	1.5	3	99.3	98.7	98.0
$[\text{emim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$	1.5	3	99.5	98.4	97.9
$[\text{pmim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$	1.5	3	99.5	98.8	98.3
$[\text{bmim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$	1.5	2	99.4	99.1	98.5
$[\text{emim}]\text{I}-\text{AlCl}_3$	1.5	2.5	99.1	98.9	98.0
$[\text{bmim}]\text{I}-\text{AlCl}_3$	1.5	1.5	99.3	99.0	98.3
$[\text{mim}]\text{I}-\text{AlCl}_3$	1.5	1.5	99.2	98.9	98.1
$[\text{epy}]\text{Br}-\text{AlCl}_3$ 1	1.8	1	99.0	98.9	97.9
$[\text{epy}]\text{I}-\text{AlCl}_3$ 1	1.8	2	99.8	99.5	99.3
$[\text{bpy}]\text{I}-\text{AlCl}_3$ 1	1.8	3	98.5	96.9	95.4

Note: 1) The reaction condition of this three group is $n(\text{RX}-\text{AlCl}_3) : n(\text{endo-THDCPD}) = 0.5$, and the others is 50 °C, $n(\text{RX}-\text{AlCl}_3) : n(\text{endo-THDCPD}) = 1.0$.

由表 2 可见,系列卤化烷基咪唑和卤化烷基吡啶氯铝酸离子液体对 *endo*-THDCPD 异构化反应均具有良好的催化活性,且催化活性相当,不同卤原子及烷基取代基对离子液体催化反应活性无显著影响。

3.8 离子液体与溶剂中反应结果比较

离子液体中和有机溶剂中较佳条件下反应结果如表 3 示。可以看出,与有机溶剂中 AlCl_3 催化的反应结果相比,离子液体中的异构化反应具有突出的优点:

(1) *endo*-THDCPD 几乎反应完全,反应收率显著提高。

(2) 产物与离子液体不互溶, 通过分液即可分离, 避免了溶剂法中使用三氯化铝催化剂的过滤、水洗、碱洗、干燥等分离和后处理过程。

(3) 离子液体在产物中无残留, 避免了微量残存溶剂对燃料性能的影响。

(4) 离子液体不易挥发且可重复使用, 避免了有机溶剂对环境的污染。离子液体不仅可作为反应介质, 还具有催化活性, 这是离子液体中等强度的 Lewis 酸性与强极性、离子性共同起作用的结果。

表 3 离子液体法与溶剂法异构化反应结果比较

Table 3 Comparative results of isomeric reaction in solvents and in ionic liquids

entry	solvent	temperature/°C	reaction time/h	yield/%
1	CH ₂ Cl ₂	15	3	95.9
2	hexacane	50	4.5	92.7
3	exo-THDCPD	40	3	94.1
4	[bmim]Cl-AlCl ₃	50	3	98.3
5	[bpy]Cl-AlCl ₃	50	3	97.8

4 结论

制备了系列卤化烷基咪唑和卤化烷基吡啶氯铝酸离子液体, 以其为溶剂和催化剂实现了高收率、绿色合成 *exo*-THDCPD, *endo*-THDCPD 几乎全部转化, 反应结果明显优于溶剂法, 并解决了原方法中存在的分离和后处理复杂的问题。反应时间短、收率高、具有环境

友好等突出的优点, 可用于 *exo*-THDCPD 的制备, 具有良好的社会价值和工业应用价值。

参考文献:

- [1] Chung H S, Chen C S L, Kremer R. Recent development in high energy density liquid hydrogen carbon fuels[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(5): 641-649.
- [2] 李春迎, 杜咏梅, 何飞, 等. 高密度烃化合物的合成[J/OL]. 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/OL]. *Chinese Journal of Chemistry Bulletin (Huaxue Tongbao)*, 2006, 69(2): w020.
- [3] Kojima A, Saito M. Process for producing adamantane compound: US 20030181773[P]. 2003.
- [4] Markéta N, Karel S. Synthesis of adamantane on commercially available zeolitic catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203(1): 127-132.
- [5] 杜咏梅, 李春迎, 吕剑. 催化异构化合成挂式四氢双环戊二烯[J]. 工业催化, 2005, 13(11): 47-49.
DU Yong-mei, LI Chun-ying, Lü Jian. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene by catalytic isomerization[J]. *Chinese Journal of Industrial Catalysis*, 2005, 13(11): 47-49.
- [6] Gary D M, Johannes P V. Metal-containing zeolite catalyst, preparation thereof and use for hydrocarbon conversion: US 6831203B1[P]. 2004.
- [7] Paul Von R, Schleyer, Malcolm M Donaldson. The relative stability of bridged hydrocarbons. II. *endo*- and *exo*-trimethylenenorbornane. the formation of adamantane [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(17): 4645-4651.
- [8] Wilkes J S, Zawoofko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 1992, 112(3): 965-967.
- [9] Welton T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071-2084.

Synthesis of *Exo*-tetrahydrodicyclopentadiene in Ionic Liquids

LI Chun-ying, DU Yong-mei, Lü Jian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCPD) in ionic liquids was studied. Ionic liquids were prepared by aluminum chloride and dialkylimidazolium halide or alkylpyridinium halide and were used in isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*endo*-THDCPD) as catalyst and solvent. Effects of reaction conditions such as reaction temperature, reaction time, and ionic liquid amount on the conversion of *endo*-THDCPD and yield of *exo*-THDCPD were studied. Results show that the conversion of *endo*-THDCPD is 100% in different ionic liquids. The yield of *exo*-THDCPD is 98.3% in 1,3-dialkylimidazolium chloride/aluminum chloride ($n(\text{AlCl}_3) : n([\text{bmim}]\text{Cl}) = 1.5$) at 50 °C for 3 h. The yield of *exo*-THDCPD is 97.8% in 1-butylpyridinium chloride/aluminum chloride ($n(\text{AlCl}_3) : n([\text{bpy}]\text{Cl}) = 1.8$) at 50 °C for 3 h. The product can be simply separated and ionic liquids can be reused at least five times without decreasing of the catalytic activity.

Key words: organic chemistry; high density hydrocarbon; *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*exo*-THDCPD); ionic liquid; isomerization

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.004