

文章编号: 1006-9941(2014)06-0728-04

齐聚法合成高密度燃料环戊二烯三聚体

李春迎, 何飞, 徐强, 吕剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 通过双环戊二烯与环戊二烯的齐聚反应合成了环戊二烯三聚体, 考察了催化剂三苯基膦氯化镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)的用量、反应温度、溶剂种类等条件对反应收率的影响, 结果表明溶剂种类及反应温度对环戊二烯三聚体的选择性和收率影响显著。溶剂乙腈与环戊二烯(CPD)质量比为5时, 摩尔比 $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{Zn}) : n(\text{CPD})$ 为0.05 : 0.6 : 1时在60 °C反应8 h, 环戊二烯三聚体的收率为83.2%。齐聚法合成环戊二烯三聚体与Diels-Alder法相比, 反应温度(60 °C)和压力(0.1 MPa)大幅降低, 收率显著提高。

关键词: 有机化学, 碳氢燃料; 双环戊二烯; 环戊二烯三聚体; 合成

中图分类号: Tj55; O624.1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.002

1 引言

高密度碳氢燃料是超音速飞行器的基础燃料, 具有密度高、体积热值高、储存稳定性强等优点, 可减少飞行器载荷, 增加射程, 广泛应用于超音速巡航导弹、超音速飞机燃料等领域^[1-2]。其中的环戊二烯三聚体(TCPD)类碳氢化合物, 密度大于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 燃烧热大于 $43 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3], 可与JP-10燃料(主要成分为挂式四氢双环戊二烯)等混配, 密度和燃烧热均比常规的煤油型燃料提高15%以上, 已被用作高密度碳氢燃料组分^[4-5]。

TCPD合成已有文献报道, 多通过环戊二烯(CPD)与双环戊二烯(DCPD)的Diels-Alder(D-A)反应路线合成, 反应温度和压力较高, 且反应产物易向生成环戊二烯四聚体(TeCPD)的方向进行, 导致TCPD的收率低^[6-7]。本课题组开发了三苯基膦氯化镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)催化CPD与DCPD齐聚合成TCPD的新方法^[8], 在此基础上, 本课题组研究了齐聚反应过程, 分析了反应条件对产物中DCPD、TCPD、TeCPD分布的影响, 反应得到的TCPD为两种四环异构体的混合物, 可为TCPD的工业化放大和应用提供基础数据。

收稿日期: 2013-09-05; 修回日期: 2014-01-13

作者简介: 李春迎(1979-), 女, 博士, 主要从事催化合成方面的研究。
e-mail: chunyiingli204@163.com

2 实验部分

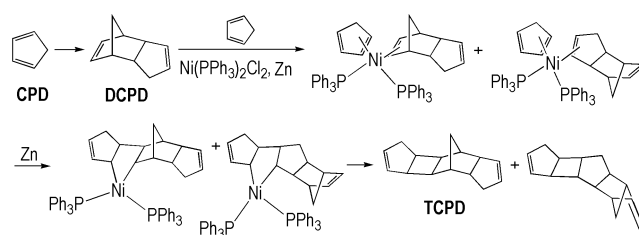
2.1 材料与仪器

DCPD, 纯度99%, 河南濮阳盛华德公司; 三苯基膦氯化镍($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), 纯度98%, 自制; 锌粉, 分析纯, 西安化学试剂厂, 使用前活化; 四氢呋喃、环己烷、乙腈、乙酸乙酯, 分析纯, 天津红岩试剂厂。

Focus ITQ型气相色谱-质谱联用仪, 美国Thermo-Fisher公司; GC-2010 Plus型气相色谱仪, 日本岛津公司; RH型磁力加热搅拌器, 德国IKA公司; Senco R系列旋转蒸发器, 上海申生公司。

2.2 合成方法

在三苯基膦氯化镍催化下, DCPD与CPD反应生成TCPD, 反应历程见Scheme 1。



Scheme 1 synthesis of tricyclopentadiene(TCPD)

2.3 环戊二烯三聚体的合成^[8]

CPD在室温下自聚生成DCPD, 加热至170 °C, 收集分解生成的CPD, 并保存于冰浴中, 备用。三口反应瓶中依次加入乙腈、三苯基膦氯化镍和锌粉, 搅

拌,升温至 50 ~ 70 °C,缓慢滴加精制的环戊二烯,边滴加边搅拌,滴加完毕后继续反应 3 ~ 8 h,通过气相色谱-质谱联用分析反应生成的 TCPD 为两种四环异构体的混合物,比例为 1 : 1,不同反应条件下的反应液通过气相色谱分析产物组成及含量。

3 结果与讨论

3.1 溶剂对反应的影响

为研究溶剂种类对齐聚反应的影响,消除催化剂用量的影响,在不确定最佳物料配比的条件下,选用较大的 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 和 Zn 粉用量(后续实验相同)。60 °C,摩尔比 $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 1 : 5 : 10$ 时,不同溶剂中反应 8 h,环戊二烯齐聚合成 TCPD,溶剂对反应收率的影响结果如表 1 所示。乙腈和四氢呋喃溶剂中齐聚反应收率显著高于环己烷和乙酸乙酯溶剂中的反应结果,这与催化剂 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 在这两种溶剂中溶解度略高有关,后续实验中选择乙腈为反应溶剂。

表 1 溶剂对反应收率的影响

Table 1 Effect of solvent on the yield of TCPD

solvent	acetonitrile	tetrahydrofuran	ethyl acetate	cyclohexane
yield/%	60.0	58.1	5.1	2.2

3.2 温度对反应的影响

由反应历程可知,溶液中同时存在 CPD 和 DCPD,DCPD 二聚则生成副产物 TeCPD。不同温度下,CPD 与 DCPD 的齐聚反应及 DCPD 自身二聚的反应为竞争反应,反应关键在于提高 DCPD 转化率的同时提高 TCPD 的选择性,减少 TeCPD 的生成。

当 $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 1 : 5 : 10$,环戊二烯在乙腈中时,不同温度下反应 8 h,产物中各组分含量的变化结果如图 1 所示。由图 1 可见,随着温度的升高,产物中 TCPD 收率逐渐增高,TeCPD 收率则呈现先降低至最低值后升高的趋势。根据反应历程推断:温度过低时,CPD 难于与 DCPD 齐聚生成 TCPD,主要生成 DCPD 自身二聚产物 TeCPD;随着温度的升高,CPD 与 DCPD 的齐聚反应顺利进行,TCPD 收率增加,TeCPD 含量减少;温度高于 60 °C 时,副反应增加,CPD 与生成的 TCPD 继续反应生成 TeCPD,TeCPD 含量又呈上升趋势。温度是影响反应的主要因素,适宜温度为 60 °C。

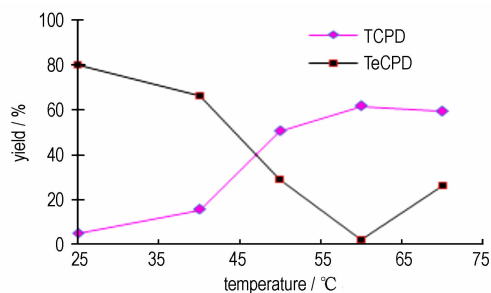


图 1 温度对反应的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the yield of TCPD

3.3 催化剂 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量对反应的影响

$n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 1 : 2$ 时,60 °C 反应 8 h, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量对反应结果的影响如图 2 所示。TCPD 收率随 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 量的增大先增大,达到最大值后有所下降。 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量少,反应速度慢,收率较低; $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量过多,副反应增加,TeCPD 含量增加,TCPD 的收率下降。 $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{CPD}) = 0.05$ 时 TCPD 收率最高。

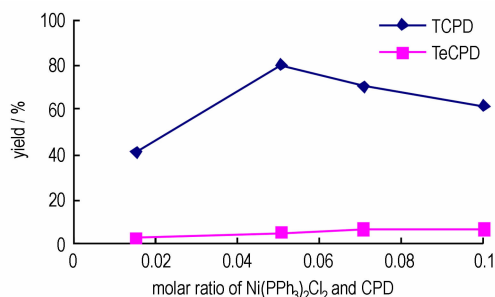


图 2 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 用量对反应的影响

Fig. 2 Effect of $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ amount on the yield of TCPD

3.4 锌粉用量对反应的影响

$n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{CPD}) = 0.05$ 时,60 °C 反应 8 h,锌粉用量对反应结果的影响如图 3 所示。随着锌粉用量增加,TCPD 收率先增大后下降, $n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 0.6$ 时 TCPD 收率达到最大值,且无 TeCPD 生成。锌粉用量低时,反应生成的中间体不能快速转化生成 TCPD,产物以二聚体 DCPD 为主。锌粉用量增加,促进了齐聚反应进行,TCPD 收率逐渐升高,当 $n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 0.4$ 时,TeCPD 含量出现突跃,TCPD 收率未显著增大,这说明该用量下 DCPD 二聚反应优先进行。锌粉用量过大,影响了 CPD 与 Ni 的配位,反应不能顺利进行,DCPD 含量增加,TCPD 收率下降,无 TeCPD 生成。因此,后续实验中选择锌粉用量为 $n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 0.6$ 。

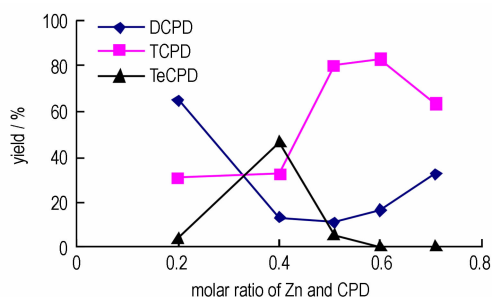


图3 锌粉用量对反应的影响

Fig. 3 Effect of zinc content on the yield of TCPD

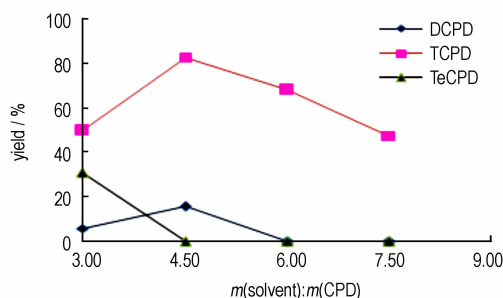


图4 溶剂用量对反应的影响

Fig. 4 Effect of solvent content on the yield of TCPD

3.5 溶剂用量对反应的影响

60 °C, $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 0.05 : 0.6 : 1$ 条件下, 溶剂乙腈用量对反应的影响如图4所示。溶剂用量低, CPD 二聚生成 DCPD 后, 反应液中 DCPD 浓度较高, 易二聚生成 TeCPD, 因此 TeCPD 含量随溶剂用量增大逐渐下降。TCPD 和 DCPD 含量均随着溶剂用量增加而升高, 在乙腈与 CPD 的质量比为 5 时达到峰值, 继续增加溶剂量, 物料浓度过低反应收率下降。因此, 溶剂乙腈与 CPD 质量比为 5 较为适宜。

综上, 齐聚法合成环戊二烯三聚体反应最佳条件为: 60 °C, 溶剂乙腈与 CPD 质量比为 5, $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 0.05 : 0.6 : 1$, 该条件下反应 8 h, TCPD 收率为 83.2%。

3.6 齐聚法与 Diels-Alder 法对比

研究中齐聚法合成的 TCPD 分子结构为含四元环的异构体, Diels-Alder 法合成的为含六元环的 TCPD 异构体, 虽然两种方法得到的分子结构略有区别, 但由于各化合物互为异构体, 密度、燃烧热等理化参数相近, 均可作为性能优良的燃料组分。

表 2 对比了齐聚法和文献 [6-7] 报道的 Diels-Alder 法合成 TCPD 的反应条件和反应结果。可以看出齐聚法具有以下特点:

(1) 反应温度低。Diels-Alder 法中, DCPD 需先部分分解生成 CPD, CPD 再与 DCPD 反应得到 TCPD, DCPD 完全分解的温度为 170 °C, 因此的反应温度较高, 多大于 150 °C。齐聚法在 60 °C 即可获得较高的收率, 反应温度低于 Diels-Alder 法。

(2) 反应压力低。Diels-Alder 法中, CPD 与 DCPD 反应合成 TCPD, 是分子数减少的反应, 增加压力有利于反应进行; 另外, 反应使用的溶剂如环己烷等, 沸点大都低于反应温度, 较高的反应温度使反应体系压力增高, 需使用高压釜等设备。齐聚法合成 TCPD 的反应在常压下即可顺利进行, 反应压力低于 Diels-Alder 法。

(3) 反应收率高。Diels-Alder 法中, 若反应温度较低, 则生成的 CPD 量少, DCPD 的转化率低, 反应收率低; 若反应温度较高, CPD 与 DCPD 反应生成 TCPD 后, 易继续与 DCPD 反应生成 TeCPD, 因此, 反应收率难于提高。齐聚法通过催化的方法合成 TCPD, 易于控制反应进程, 减少副产物 TeCPD 的生成, 反应收率高于 Diels-Alder 法。

表 2 齐聚法与 Diels-Alder 法反应结果对比

Table 2 Comparison of oligomerization and Diles-Alder methods

method	temperature / °C	pressure / MPa	yield / %	reaction time / h
Ref. [6]	150	0.9	50.0	11
Ref. [7]	220	0.5	76.6	3
this method	60	0.1	83.2	8

4 结论

在 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 催化下, 通过环戊二烯的齐聚反应合成了环戊二烯三聚体。本合成方法操作简便, 在常压, 60 °C 条件下反应即可顺利进行, 收率达到 83.2%。与 Diels-Alder 法相比, 齐聚法合成 TCPD 具有反应温度低、压力低、收率高的特点, 对设备的要求降低, 可用于合成高密度燃料四氢环戊二烯三聚体。

参考文献:

- [1] Dzhemilev U M, Sadykov R A, Samokhina M G. Method of catalytic isomerization of endo-tetrahydrocyclopentadiene to exo-tetrahydrocyclopentadiene[P]. RU 2191172, 2002.
- [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): 359-363.

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): 359-363.
- [3] Burtte G W, Schneider A I. Exo-tetrahydrotricyclopentadiene, a high density liquid fuel: US 4401837[P]. 1983.
- [4] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent development in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(2): 641-647.
- [5] Norton R V, Fisher D H. High density fuel compositions: US 4286109[P]. 1981.
- [6] Xiong Z Q, Mi Z T, Zhang X W. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadien to tricyclopentadiene through Diels-Alder reaction[J]. *Reactive Kinetics Catalysis Letter*, 2005, 85(1): 89-97.
- [7] 李春迎, 杜咏梅, 吕剑. 四氢环戊二烯三聚体的合成[J]. *化学试剂*, 2007, 29(6): 353-357.
- LI Chun-ying, DU Yong-mei, LU Jian. Synthesis of tetrahydrotricyclopentadiene[J]. *Journal of Chemical Reagents*, 2007, 29(6): 353-357.
- [8] 吕剑, 李春迎, 杜咏梅, 等. 环戊二烯三聚体的合成方法: ZL 200810000769.8[P]. 2008.
- LU Jian, LI Chun-ying, DU Yong-mei, et al. Preparation method of tricyclopentadiene: ZL 200810000769.8[P]. 2008.

Synthesis of High Density Fuel Tricyclopentadiene by Oligomerization

LI Chun-ying, HE Fei, XU Qiang, Lü Jian

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

Abstract: With a new method of the oligomerization of dicyclopentadiene and clopentadiene, a high density hydrocarbon fuel tricyclopentadiene was synthesized with a yield up to 83.2%. The effects of catalyst amount, temperature, solvent on the reaction of TCPD was studied. Results show that the optimum conditions are the molar ratio of $n(\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2) : n(\text{Zn}) : n(\text{CPD}) = 0.05 : 0.6 : 1$, reaction temperature 60 °C, and reaction time 8 h. With respect to the Diels-Alder method, the oligomerization method has lower reation temperature and pressure (0.1 MPa), and higher yield.

Key words: organic chemistry; hydrocarbon fuel; tricyclopentadiene; dicyclopentadiene; synthesis

CLC number: TJ55; O624.1

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.002