

文章编号: 1006-9941(2015)02-0120-05

五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的合成和表征史胜斌<sup>1,2</sup>, 范桂娟<sup>1</sup>, 杨世源<sup>2</sup>, 廖龙渝<sup>1</sup>, 张红梨<sup>1,2</sup>, 李金山<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 将二聚环戊二烯裂解生成的环戊二烯, 与对苯二醌进行 Diels-Alder 加成反应, 得到了 1,4,4a,8a-四氢-1,4-桥亚甲基萘-5,8-二酮, 经 [2+2] 环加成和黄鸣龙还原反应, 最终得到目标产物五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷, 产物总收率为 51.6%, 采用熔点测定、核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱和质谱对逐步产物进行了表征。探讨了 Diels-Alder 加成和 [2+2] 环加成反应的影响因素, 确定了 Diels-Alder 加成反应的最佳反应条件: 滴加环戊二烯时溶液温度 -11 °C, 时间 3 h。[2+2] 环加成反应的最佳条件是: 以丙酮做溶剂, 原料浓度 2 g · 125 mL<sup>-1</sup>, 光照时间 23 h。

**关键词:** [2+2] 环加成反应; 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷; 合成

**中图分类号:** TJ55; O624.11

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.003

## 1 引言

飞行器动力源是航空航天技术的基础研究领域, 动力源的大小直接关系到飞行器航程、航速及载荷, 随着航空航天技术的不断发展, 各种飞行器(例如导弹、飞机)的速度和航程都在不断提高, 这对其所用燃料的密度和燃烧热值提出更高的要求<sup>[1-4]</sup>。一般情况下, 在飞行器燃料箱容积有限的情况下, 燃料密度越大所携带的燃料质量越多<sup>[5]</sup>, 燃烧热值越高则单位体积的燃料所携带的能量越大。

自 20 世纪 80 年代以来, 世界各国除了致力于已有高密度烃类燃料的改性及应用外, 开始研制密度大于 1.0 g · cm<sup>-3</sup>、能量更高的烃类燃料, 其中高张力笼状烃类化合物的研究是热点之一<sup>[6-8]</sup>。这类化合物不仅具有较大的密度(一般大于 1.0 g · cm<sup>-3</sup>)和较高的碳氢比<sup>[9]</sup>, 同时由于在合成过程中通过拉紧 C—H 键角至 90°或 60°, 使化合物具有立方体或四面体的结构, 从而向化合物中引入张力能量, 使其具有更高的燃烧热值<sup>[8]</sup>, 在这类分子中一旦某一个键被打破, 整个分子就很快破碎而释放出很高的能量。这类化合物主

要有立方烷、高立方烷、棱柱烷、三环[2.1.1.0<sup>5,6</sup>]己烷、四环[2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]庚烷和五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷烯炔等<sup>[10]</sup>, 它们具有比 JP-10、RJ-4 更高的燃烧热值。

五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷作为一种新型高密度笼状烃燃料, 其燃烧热值高达 51.66 MJ · L<sup>-1</sup>, 比当今大量使用的液体高密度燃料 JP-10 的热值要高 12 MJ · L<sup>-1</sup>。目前, 关于五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的合成研究报道较少。Stedman R J 等<sup>[11]</sup> 1970 年报道了一种运用六步反应合成五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的方法, 该方法总产率仅为 14%。1974 年 Marchand 等<sup>[12]</sup> 用环戊二烯和对苯二醌为原料, 经过 Diels-Alder 加成、[2+2] 环加成和黄鸣龙还原反应合成出五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷, 总产率 47%, 但是该方法存在以下不足: Diels-Alder 加成反应过程中滴加环戊二烯时溶液温度需在 -70 °C 以下, 条件苛刻, 不易达到; [2+2] 环加成反应合成的产物在乙酸乙酯中溶解性差, 易在光反应仪器壁上结焦, 影响了光的通透性, 不利于反应进行, 且文献未介绍产物的提纯方法; 黄鸣龙还原反应后处理过程中所用溶剂四氯化碳和溴的毒性很大, 且分离过程需要用层析柱, 不适合大规模生产应用。针对以上不足, 本研究对该方法进行了改进, 将 Diels-Alder 加成反应过程中滴加环戊二烯时溶液温度由 -70 °C 提高至 -11 °C, [2+2] 环加成反应采用对产物溶解性良好且能吸收紫外光的丙酮做溶剂, 避免了使用易使产物在

收稿日期: 2014-01-18; 修回日期: 2014-03-09

基金项目: 国家重大基础研究资助项目(00401010201)

作者简介: 史胜斌(1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事高密度碳氢燃料合成研究。e-mail: shishen0117@126.com

通信联系人: 李金山(1968-), 男, 研究员, 主要从事含能材料与量子化学研究。e-mail: ljs915@263.net

Pyrex管壁上结焦的溶剂乙酸乙酯,黄鸣龙还原反应的产物提纯运用了水蒸气蒸馏法,避免了使用强毒性的四氯化碳,且不需要通过层析柱分离,并对 Diels-Alder 加成和[2+2]环加成反应的反应条件进行了优化。通过改进 Marchand 等人的合成方法,不仅提高了反应收率、简化了操作过程,且降低了成本,为五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的规模化合成奠定了基础。

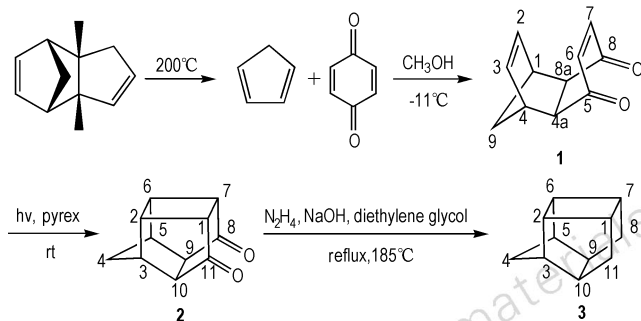
## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:二聚环戊二烯、对苯二醌、甲醇、甲苯、石油醚、乙二醇、无水硫酸钠、氢氧化钠、二氯甲烷和丙酮等均为分析纯(成都市科龙化工试剂厂),无水肼(分析纯,99%,湖北鑫润德化工有限公司)。

仪器: Büchi B-545 熔点仪(温度未校正); 开封市宏兴科教仪器厂 OCRS-I 型 500W 光化学反应仪; Bruker 核磁共振仪(AV II-300MHz、400 MHz、600 MHz; TMS 为内标); 美国 PE 仪器公司 Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪; Finnigan TSQ Quantum Ultr 质谱仪; 美国 Thermo 公司 DSQ II 质谱仪(EI 源); 美国 Thermo 公司 MAT95XP 高分辨质谱仪(EI 源); Dionex 公司 P680A 高效液相色谱仪。

### 2.2 合成路线



Scheme 1

### 2.3 实验步骤

#### 2.3.1 环戊二烯的制备

将二聚环戊二烯加入单口烧瓶中,烧瓶上连接刺形冷凝柱,冷凝柱上连接温度计和冷凝管,将二聚环戊二烯加热至 200 °C 左右使其裂解,收集 36 ~ 42 °C 的馏分,接收瓶用冰水冷却,该馏分即环戊二烯。

#### 2.3.2 1,4,4a,8a-四氢-1,4-桥亚甲基萘-5,8-二酮(1)的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中,加入 12.5 g (112.5 mmol)

对苯二醌和 20 mL 甲醇,用 -11 °C 冰盐浴冷却,机械搅拌,将新制备的 7.45 g (113.5 mmol) 环戊二烯与 5 mL 甲醇的混合溶液逐滴加入烧瓶中,滴加完成后撤去冰盐浴,室温机械搅拌约 3 h 反应结束,将反应液真空浓缩得土黄色固体产物。用石油醚(沸程 60 ~ 90 °C)重结晶,得浅黄色晶体产物 19.01 g,收率 95.3%, m. p. 75.0 ~ 76.5 °C (文献值<sup>[12]</sup>为 76.0 ~ 78.5 °C); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ: 1.41 (d, J=8.73 Hz, 1H, 9a-H), 1.52 (d, J=8.73 Hz, 1H, 9b-H), 3.20 (s, 2H, 4a, 8a-H), 3.53 (s, 2H, 1,4-H), 6.05 (s, 2H, 2,3-H), 6.55 (s, 2H, 6,7-H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ: 48.20, 48.57, 48.62, 135.16 (2,3-C), 141.92 (6,7-C), 199.32 (C=O); IR (KB, ν/cm<sup>-1</sup>): 3426, 3032 (C=C), 2987, 1668 (C=O), 1387, 1335 (—CH), 1299, 1140, 1066, 873; MS (ESI) m/z: 197.1 (M+Na)<sup>+</sup>。

#### 2.3.3 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮(2)的合成

中压汞灯置于石英玻璃冷阱中,将 Pyrex 管套在冷阱上,使透过 Pyrex 管照在反应器上的光的波长集中在 290 ~ 375 nm 之间,将 12.00 g (68.9 mmol) 化合物 1 溶解于 750 mL 的丙酮中,置于光反应器内,中压汞灯距溶液距离 18 mm,打开 500W 中压汞灯照射光反应器,室温搅拌下照射反应液 23 h,将光照后的反应液真空浓缩,用甲苯-石油醚重结晶得白色固体,干燥后得产物 10.80 g,收率 90.0%, m. p. 240.5 ~ 241.0 °C (文献<sup>[12]</sup>为 243.0 ~ 243.5 °C), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 1.90 (d, J=11.6 Hz, 1H, 4a-H), 2.05 (d, J=11.6 Hz, 1H, 4b-H), 2.71 (s, 2H, 9,10-H), 2.81 (t, J=2.4 Hz, 2H, 1,7-H), 2.95 (dd, J=3.2, 1.6 Hz, 2H, 3,5-H), 3.19 (d, J=1.6 Hz, 2H, 2,6-H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) δ: 38.61 (2,6-C), 40.37 (4-C), 43.69 (1,7-C), 44.53 (3,5-C), 54.63 (9,10-C), 212.21 (8,11-C); IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3444, 2992, 2931 (—CH<sub>2</sub>), 1754 (C=O), 1190, 1059; MS (ESI) m/z: 196.94 (M+Na)<sup>+</sup>。

#### 2.3.4 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷(3)的合成

将 2.00 g 化合物 2, 4 mL 无水肼和 1.00 g 氢氧化钠加入 55 mL 的二乙二醇中,在 180 °C 左右加热 3.5 h,之后用水蒸气蒸馏,用二氯甲烷萃取水相,用无水硫酸钠干燥,过滤,真空浓缩得 1.01 g 产物,收率 60.2%, m. p. 200.3 ~ 201.5 °C (文献<sup>[12]</sup>为 204.0 ~

204.5 °C), HPLC 测定质量分数大于 98%;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz)  $\delta$ : 0.97 (d,  $J=11.94\text{Hz}$ , 2H, 8a, 11a-H), 1.17 (d,  $J=10.08\text{Hz}$ , 1H, 4a-H), 1.44 (d,  $J=12.06$ , 2H, 8b, 11b-H), 1.63 (d,  $J=10.08\text{Hz}$ , 1H, 4b-H), 2.14 (s, 2H, 9, 10-H), 2.22 (s, 2H, 2, 6-H), 2.53 (s, 4H, 1, 3, 5, 7-H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz)  $\delta$ : 27.04 (8, 11-C), 33.71 (4-C), 36.17 (1, 7-C), 42.10 (9, 10-C), 43.54 (2, 6-C), 46.52 (3, 5-C); IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3410, 2954, 2861 ( $-\text{CH}_2-$ ), 1633, 1467, 1321 ( $-\text{CH}$ ), 1126, 1060; MS (EI)  $m/z$  (%): 146.05 ( $\text{M}^+$ , 22.92), 131.05 (8.52), 117.00 (24.40), 104.00 (10.47), 91.00 (15.90), 80.00 (100.00), 66.00 (34.74), 39.00 (7.44); HRMS (EI) calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$  146.1095, found 146.1088.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 化合物 1 收率的影响因素

##### 3.1.1 滴加环戊二烯时溶液温度对反应的影响

环戊二烯与对苯二醌在物质的量比为 1 : 1 时, 反应时间为 3 h, 二者通过 Diels-Alder 加成反应生成化合物 1。表 1 为滴加环戊二烯时溶液温度对化合物 1 收率的影响, 由表 1 可见, 滴加环戊二烯时溶液温度低于  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  时, 收率随温度升高而增大, 而当温度高于  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  时, 继续升温会使收率降低。分析认为, 这主要是因为反应温度过低时, 对苯二醌和环戊二烯反应速率慢, 随着温度逐渐升高, 反应速度加快; 但反应温度过高 ( $>-11\text{ }^\circ\text{C}$ ) 时, 副反应逐渐增多, 环戊二烯易发生聚合, 致使目标产物的收率降低, 因此,  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  被认为是最优温度。

表 1 滴加环戊二烯时溶液温度对化合物 1 收率的影响

Table 1 Effect of solution temperature on the yield of compound 1 when dropping cyclopentadiene

temperature/ $^\circ\text{C}$	0	-6	-9	-11	-13	-15
yield/%	82.6	88.4	89.7	95.3	95.0	87.4

##### 3.1.2 时间对反应收率的影响

环戊二烯与对苯二醌在物质的量比为 1 : 1 时, 滴加环戊二烯时溶液温度  $-11\text{ }^\circ\text{C}$ , 常温机械搅拌时考察反应时间对产物收率的影响, 实验结果见表 2。由表 2 可见, 反应时间由 1 h 增加到 3 h, 收率由 75.2% 逐渐增加到 95.3%, 若继续延长反应时间, 产物收率

没有明显提高, 即最佳反应时间为 3 h, 此时收率比文献 [12] 高 2.3%。由于产物 1 在甲醇中溶解性低, 反应体系易由液体变成半液半固体的非均匀体系, 从而使溶液内分子间的有效碰撞减小, 影响了反应收率, 所以采用机械搅拌可以避免液体变成半液半固体, 提高反应收率。

表 2 反应时间对化合物 1 收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield of compound 1

reaction time/h	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
yield/%	75.2	84.0	90.8	93.7	95.3	95.6

#### 3.2 化合物 2 收率的影响因素

##### 3.2.1 原料浓度对收率的影响

将套着 Pyrex 管的中压汞灯置于光反应器中, 首先测试原料浓度变化对收率的影响。在反应过程中, 以丙酮做溶剂, 光照时间 23 h, 随着光照时间的增加, Pyrex 管壁上形成一层黄色薄膜, 出现结焦现象, 影响 Pyrex 管的透光性, 使反应体系接收光辐射能力降低。表 3 为原料浓度对化合物 2 收率的影响。由表 3 可以看出, 原料浓度直接影响反应速率和收率, 原料浓度增加, 收率逐渐降低, 这是因为原料浓度增加易在 Pyrex 管壁上结焦, 影响光的通透性, 不利于反应进行。且由于丙酮具有较小的单重激发态和三重激发态, 吸收紫外光的能量后通过系间跃迁可形成三重激发态, 并将能量传递给化合物 1 分子, 从而促进反应的进行, 原料浓度增加使三重激发态的丙酮与化合物 1 分子碰撞几率减小, 自淬灭几率增大, 能量传递减小, 反应收率降低, 实验发现  $2\text{ g} \cdot 125\text{mL}^{-1}$  含量的反应体系是较佳选择。

表 3 原料浓度对化合物 2 收率的影响

Table 3 Effect of raw materials concentration on the yield of compound 2

materials concentration / $\text{g} \cdot 125\text{mL}^{-1}$	1	2	3	5	10
yield/%	90.3	90.0	87.4	75.6	57.4

##### 3.2.2 光照时间与反应收率的关系

光照时间是影响化合物 1 分子内 [2+2] 环加成反应的重要因素, 在以丙酮做溶剂, 原料浓度为  $2\text{ g} \cdot 125\text{mL}^{-1}$  的条件下, 光照时间与化合物 2 收率的关系如表 4 所示。由表 4 可见, 随着光照时间的延长, 收率逐渐增加, 光照时间超过 23 h 后收率增加不是很明显, 反应以光照时间 23 h 适宜。

表4 光照时间与化合物2收率的影响

Table 4 Effect of irradiation time on the yield of compound 2

irradiation time/h	8	12	15	19	23	26
yield/%	56.7	64.2	77.5	85.0	90.0	90.2

### 3.2.3 溶剂对反应收率的影响

分子内[2+2]环加成反应中,化合物1的分子单重激发态和三重激发态能隙较大,吸收光能后不易跃迁至三重激发态而发生化学反应,因此要寻找更为有效的溶剂来激发反应。本研究选取了丙酮、50%丙酮-乙酸乙酯、乙醇作为分子内[2+2]环加成反应的溶剂,原料浓度为 $2\text{ g} \cdot 125\text{ mL}^{-1}$ ,光照时间23 h,探讨溶剂对收率的影响,其结果见表5,由表5可见,以丙酮作为溶剂的条件下收率最高,可达90.0%,比文献[12]收率高2.3%。这主要是因为丙酮能吸收波长为336 nm附近的紫外光后窜跃至单重激发态,单重激发态吸收波长为367 nm附近的紫外光后窜跃至三重激发态,并将能量传递给化合物1的分子,促进化合物1的分子由单重激发态跃迁至三重激发态,从而促进反应进行。而乙醇和乙酸乙酯对波长在290~375 nm的紫外光的吸收几乎为零,且乙酸乙酯对化合物2溶解性差,化合物2易在Pyrex管壁上结焦,影响光的通透性,所以选用乙醇和乙酸乙酯做溶剂时,[2+2]环加成反应收率较低。

表5 溶剂对化合物2收率的影响

Table 5 Effect of solvent on the yield of compound 2

solvent	acetone	50% acetone-ethyl acetate	ethyl acetate	ethanol
yield/%	90.0	86.2	78.4	72.6

## 4 结论

以二聚环戊二烯在200 °C裂解得到的环戊二烯为原料,与对苯二醌发生Diels-Alder加成反应,再经[2+2]环加成和黄鸣龙还原反应合成出五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷,并对其合成工艺进行了优化,该合成过程的最佳反应条件:Diels-Alder加成反应中,滴加环戊二烯时溶液温度为-11 °C,反应时间3 h,收率可达95.3%,且滴加环戊二烯时溶液温度由-70 °C提高至-11 °C;[2+2]光环化反应中,以丙酮为溶剂,原料浓度为 $2\text{ g} \cdot 125\text{ mL}^{-1}$ ,光照时间为23 h时,收率可达90.0%。黄鸣龙还原反应后处理过程

中,采用水蒸气蒸馏法分离提纯目标化合物,与文献[12]相比,避免了使用强毒性的四氯化碳,且不需要经过层析住分离提纯,简化了操作过程,收率也由文献[12]的59%提高至60.2%。三步反应总收率由文献[12]的47.0%提高至51.6%,且目标化合物纯度大于98%。本合成方法的优点是:工艺条件温和,操作简单,成本低,适合于放大生产。

### 参考文献:

- [1] 邢恩会,米镇涛,张香文. 用作新型高密度燃料的高张力笼状烃的研究进展[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 13-16.  
XING En-hui, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen. Development of high strained caged hydrocarbons as high density fuels[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2004, 27(2): 13-16.
- [2] Burdette G W, Lander H R, Mcloy J R. High energy fuels for cruise missile[J]. *Journal of Energy*, 1978, 2(5): 289.
- [3] 李春迎,杜咏梅,何飞,等. 高密度烃类化合物的合成[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*, 2006, 69(2): w020.
- [4] Kubota N. Survey of rocket propellants and their combustion characteristics[J]. *Fundamentals of Solid-Propellant Combustion*, 1984, 90: 48-52.
- [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] 李俊贤. 化学推进剂用精细化学品发展概况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(1): 1-7.  
LI Jun-xian. The developments of fine chemicals for chemical propellants[J]. *Chemical propellants & Polymeric Materials*, 2003, 19(1): 3-4.
- [7] 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(3): 641-649.
- [8] Chen C S H, Schramm S E, Wentz S E. Oxidatively stable esters derived from diamondoids totally hydroxylated at the Bridgeheads: US, 5397488[P], 1995.
- [9] Marchand A P, Deshpande M N, Reddy G M. Novel C<sub>22</sub>H<sub>24</sub> alkene dimers formed via titanium-promoted reductive dimerization of polycyclic cage ketones. Potential new fuels for airbreathing missiles[J]. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, 1989, 34: 946-954.
- [10] 张香文,米镇涛,李家玲. 巡航导弹用高密度烃类燃料[J]. 火炸药学报, 1999, 22(4): 41-45.  
ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao, LI Jia-ling. High density hydrocarbon fuels for cruise missile[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 1999, 22(4): 41-45.
- [11] Stedman R J, Miller L S, Davis L D, Hoover J R E. Synthetic studies related to the bird-caged system. III. derivatives of pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane, Tetracyclo[4.4.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]decane, and pentacyclo[4.4.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]decane[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1970, 35(12): 4169-4175.
- [12] Marchand A P, Allen R W. An improved synthesis of pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1974, 39: 1596.

## Synthesis and Characterization of Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane

SHI Sheng-bin<sup>1,2</sup>, FAN Gui-juan<sup>1</sup>, YANG Shi-yuan<sup>2</sup>, LIAO Long-yu<sup>1</sup>, ZHANG Hong-li<sup>1,2</sup>, LI Jin-shan<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

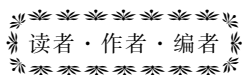
**Abstract:** Cyclopentadiene was prepared from its dimeric form by pyrolysis at 200 °C. By using cyclopentadiene and 1,4-benzoquinone as starting materials, pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane was synthesized with total yield 51.6% via Diels-Alder, [2+2] photo-cycloaddition and Huang-Minlong reduction. The products were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR spectra and MS. The optimal conditions of Diels-Alder and [2+2] photo-cycloaddition were discussed and confirmed. The optimum conditions for Diels-Alder reaction are: the reaction temperature of dropwise is -11 °C, the reaction time 3 h. The best condition of [2+2] photo-cycloaddition are as following: the acetone as solvent, the raw materials concentration is 2 g · 125mL<sup>-1</sup> and the reaction time 23 h.

**Key words:** [2+2] photo-cyclo addition; pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane; synthesis

**CLC number:** TJ55; O624.11

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.003



## 中国兵工学会火工烟火专业委员会第十八届学术年会征文通知

为促进我国火工烟火行业的创新发展,紧跟国际火工烟火前沿技术和新兴技术发展趋势,加强科技人员间的学术交流与信息沟通,提高研究水平,中国兵工学会火工烟火专业委员会第十八届学术年会拟于2015年第三季度召开。

### 一、征文内容

(1)国内外火工品及相关药剂、烟火剂的基础理论和关键技术;(2)国内外火工品、爆破器材、烟火器材的发展动态、现状及趋势;(3)国内外火工品及相关药剂设计的新理论、新方法、新技术;(4)国内外火工品及相关药剂制造的新工艺、新材料、新设备;(5)火工品及相关药剂测试、分析、计量的新理论、新技术及新仪器;(6)火工品安全性、可靠性评估新理论、新方法、新技术;(7)火工烟火行业标准化的研究、标准探讨、经验交流、发展趋势;(8)信息技术在火工品及相关药剂管理、设计、仿真、试验、工艺、评估、数据库建设中的应用;(9)火工烟火技术“十三五”的发展战略、发展趋势及动态。

### 二、稿件要求

(1)论文内容反映的研究成果具有较高的理论水平或应用价值;(2)论文内容事实准确,观点明确,条理清楚,数据可靠,未在国内外正式出版物上发表过;(3)作者提交的论文必须通过所在单位的保密审查,文责自负,论文内容不得涉密;(4)论文请按如下顺序排列:题目,作者名,单位名,所在地,邮编,中文摘要,中文关键词,正文,参考文献,作者简介(包含单位名称、详细通讯地址、邮政编码、固定电话和手机号码);(5)论文格式按照科技论文标准规范,要求用Word 2003以上版本软件排版。

三、征文截至时间:2015年4月10日。学术年会召开的具体时间和地点另行通知。

四、投稿采用电子邮件方式:hgxb2005@163.com

### 五、联系方式

联系地址:西安市99号信箱兵工学会;邮编:710061。

联系人:王建华

电话:029-85333477 13152441200。

中国兵工学会火工烟火专业委员会

2015年1月4日