

文章编号: 1006-9941(2020)05-0424-11

高密度高热安定烷基金刚烃燃料的合成及性质研究进展

谢嘉维, 王晓宇, 潘伦, 史成香, 邹吉军, 张香文

(天津大学化工学院, 先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 烷基金刚烃具有高密度和高热安定性等特点, 可为航空航天飞行器提供充足的推进能量和冷却能力。综述了烷基金刚烃燃料的合成进展, 包括多环烷烃重排反应和金刚烷化合物烷基化反应。分析了重排反应受热力学控制的特性, 结合量子化学计算与实验产物分布推测重排反应路径; 讨论了以金刚烷化合物为原料烷基化反应具有区域选择性, 能够实现定向合成指定烷基结构(甲基、乙基、丙基、丁基等)的金刚烃。同时, 总结了烷基金刚烃燃料性质, 归纳了针对烷基金刚烃燃料热安定性的评价方法和结果, 分析了构效关系。其中, 烷基金刚烃的密度和分子结构的紧凑程度有关, 取代烷基链越长, 密度越低, 黏度越大; 烷基金刚烃碳环数越多, 密度越大。燃料的冰点和分子结构对称性有关, 对称度越低, 冰点越低。碳氢燃料热安定性主要由分子结构中碳原子的种类及数量决定, 其中各种碳原子稳定性顺序为季碳原子 > 伯碳原子 > 仲碳原子 > 叔碳原子。因此, 未来有望采用具有区域选择性的高效合成方法, 将烷基定向取代于金刚烃母体的叔碳原子上, 实现从叔碳原子到季碳原子的转变, 提升热安定性的同时保持烷基金刚烃较高的密度, 这为未来定向高通量合成高密度、高热安定烷基金刚烃燃料提供了新的思路。

关键词: 烷基金刚烃; 高密度燃料; 航天燃料; 热安定性

中图分类号: TJ5; TQ03

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020023

1 引言

液体碳氢燃料是重要的航空航天燃料, 可应用于涡喷、涡扇和冲压发动机等, 为飞行器提供推进能量。燃料的能量是决定飞行器性能的关键因素, 在油箱体积一定的条件下, 提高燃料的能量可以增加航程和载荷。同时, 为满足严寒天气和高空低温的工作环境, 燃料需具有很好的低温流动性能, 即较低冰点和黏度^[1-7]。传统碳氢燃料主要由链烷烃组成, 其较低的密度和体积热值不能满足上述要求, 而多环烷烃具有比直链和单环烷烃更高的密度和体积热值。例如, 广泛使用的高密度燃料 JP-10 为饱和三环结构, 兼具高体积热值(39.6 MJ·L⁻¹)和低冰点(-79 °C)的优点。为了

进一步提升体积热值, 研制了五环结构的 RJ-5 燃料(1.08 g·mL⁻¹, 44.9 MJ·L⁻¹), 但是其冰点太高(0 °C), 无法单独作为液体燃料使用^[2]。此外, 对于高超声速飞行器等高马赫数飞行的情况, 空气流会在飞行器表面产生强烈的空气动力学加热, 导致飞行器温度急剧升高, 为了减小飞行器负荷需要采取燃料主动冷却的方法, 即燃料既为动力系统提供大量的推进能量, 又可作为冷却剂流经换热系统对高温部件进行冷却。而碳氢燃料会在高温和溶解氧共同作用下形成氧化产物、胶质和固体沉积物, 堵塞燃料管线、喷嘴、精密阀件, 腐蚀密封物质; 同时沉积物导致小直径管道和发动机喷嘴变形, 阻碍流体的正常流动, 从而影响发动机的正常工作。因此高马赫数飞行对碳氢燃料的高温稳定性(即热安定性)提出了更高的要求^[4]。

相比于相同碳数的多环烷烃, 金刚烃分子内无张力且能量最低, 是热力学最稳定的结构, 可在高温条件下保持燃料分子结构稳定, 即具有高热安定性; 同时金刚烃具有对称紧凑的分子结构, 拥有较高密度, 因此金刚烃作为高密度高热安定燃料组分受到广泛关注^[8-10]。但是金刚烃的基本单元(金刚烷)熔点较高

收稿日期: 2020-01-23; 修回日期: 2020-02-15

网络出版日期: 2020-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助(21978200)

作者简介: 谢嘉维(1993-), 男, 博士研究生, 主要从事航天燃料化学与技术研究。e-mail: tonyxie@tju.edu.cn

通信联系人: 张香文(1964-), 男, 教授, 主要从事航天燃料化学与技术研究。e-mail: zhangxiangwen@tju.edu.cn

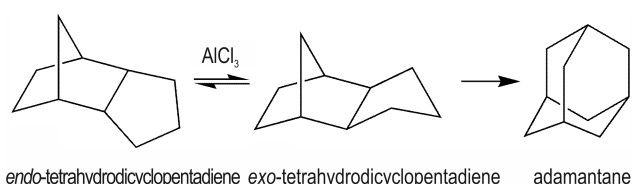
引用本文: 谢嘉维, 王晓宇, 潘伦, 等. 高密度高热安定烷基金刚烃燃料的合成及性质研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(5):424-434.

XIE Jia-wei, WANG Xiao-yu, PAN Lun, et al. Progress on Synthesis and Performance of High-Density and High-Thermal-Stability Alkyl Diamondoid Fuels[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(5):424-434.

(268~269 °C)^[11], 不适合作为液体燃料。值得注意的是, 通过在金刚烷结构上引入烷基(即烷基金刚烷), 能够显著改善包括冰点和黏度在内的低温性质^[12-15]。金刚烷是高度对称的结构, 相对于多环烷烃更加容易实现可控合成, 例如烷基定向取代。近年来围绕金刚烷的合成研究已经取得较大进展, 制备金刚烷的方法包括酸催化多环烷烃重排反应和烷基化反应等^[12-14, 16-22]。但是多数烷基金刚烷燃料的密度仍然偏低, 而且冰点偏高, 同时, 对烷基金刚烷热安定性的研究相对较少。因此, 如何以大宗原料、批量化制备兼具高密度、高热安定性和低冰点的金刚烷仍然极具挑战。目前, 已有文献综述了具有金刚烷骨架结构的高密度烃类化合物合成进展, 但是缺乏烷基金刚烷燃料性质(包括热安定性)的总结及构效关系的分析^[23]。本文综述了国内外烷基金刚烷燃料的合成进展, 包括碳骨架重排反应和烷基化反应等合成烷基金刚烷, 总结了烷基金刚烷的燃料性质, 并讨论其烷基结构、烷基取代位置及数量、碳环数对燃料密度、低温性质、热安定性的影响, 以期对相关研究提供借鉴。

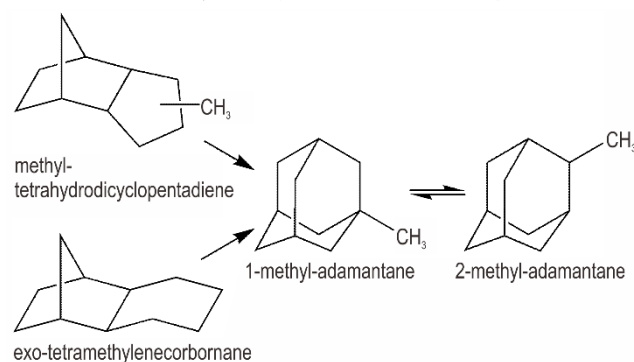
2 酸催化多环烷烃重排合成烷基金刚烷

金刚烷(adamantane)最初是从油田的石油馏分中分离得到, 但其含量仅有0.0004%^[24]。Schleyer^[11]和Donaldson^[25]在研究AlCl₃催化桥式四氢双环戊二烯(*endo*-tetrahydrodicyclopentadiene)异构为挂式四氢双环戊二烯(*exo*-tetrahydrodicyclopentadiene)的过程中, 发现有白色晶体析出, 之后通过测定熔点、红外分析和质谱分析等手段证明了其完美的金刚烷结构(Scheme 1)^[24], 从此开创了多环烷烃重排合成金刚烷的途径。多环烷烃重排反应是张力释放的过程, 伴随着大量碳正离子的生成。除了四氢双环戊二烯以外, 其他包含十个碳原子(C₁₀)的三环烷烃, 例如, 扭曲烷、三环[5.2.1.0^{4,10}]癸烷、挂式-1,2-三甲降冰片烷、以及2,6-三甲降冰片烷等, 都能经过Lewis酸催化重排反应生成金刚烷^[26]。



Scheme 1 Rearrangement reaction of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to adamantane catalyzed by AlCl₃^[24]

事实上, 几乎所有带有张力且含有十个以上碳原子的多环烷烃都能重排为对应碳数的烷基金刚烷^[27]。例如, 甲基取代的四氢双环戊二烯(methyl-tetrahydrodicyclopentadiene)和挂式四亚甲基降冰片烷(*exo*-tetramethylenenorbornane)可以在酸催化下重排为甲基金刚烷(Scheme 2)^[24, 27], 其收率(40%~77%)与原料中甲基取代位置及反应条件有关, 但甲基取代位置不影响产物结构, 1-甲基金刚烷(1-methyl-adamantane)是主要产物。同时1-甲基金刚烷和2-甲基金刚烷(2-methyl-adamantane)之间存在转化平衡, 由于烷基取代叔碳原子的结构比烷基取代于仲碳原子的结构更加稳定(烷基取代于叔碳原子结构的能量更低), 因此1-甲基金刚烷在热力学上更具有优势^[24]。但甲基金刚烷具有高度对称的结构, 冰点较高(常温下为固体), 不能单独作为液体燃料使用。

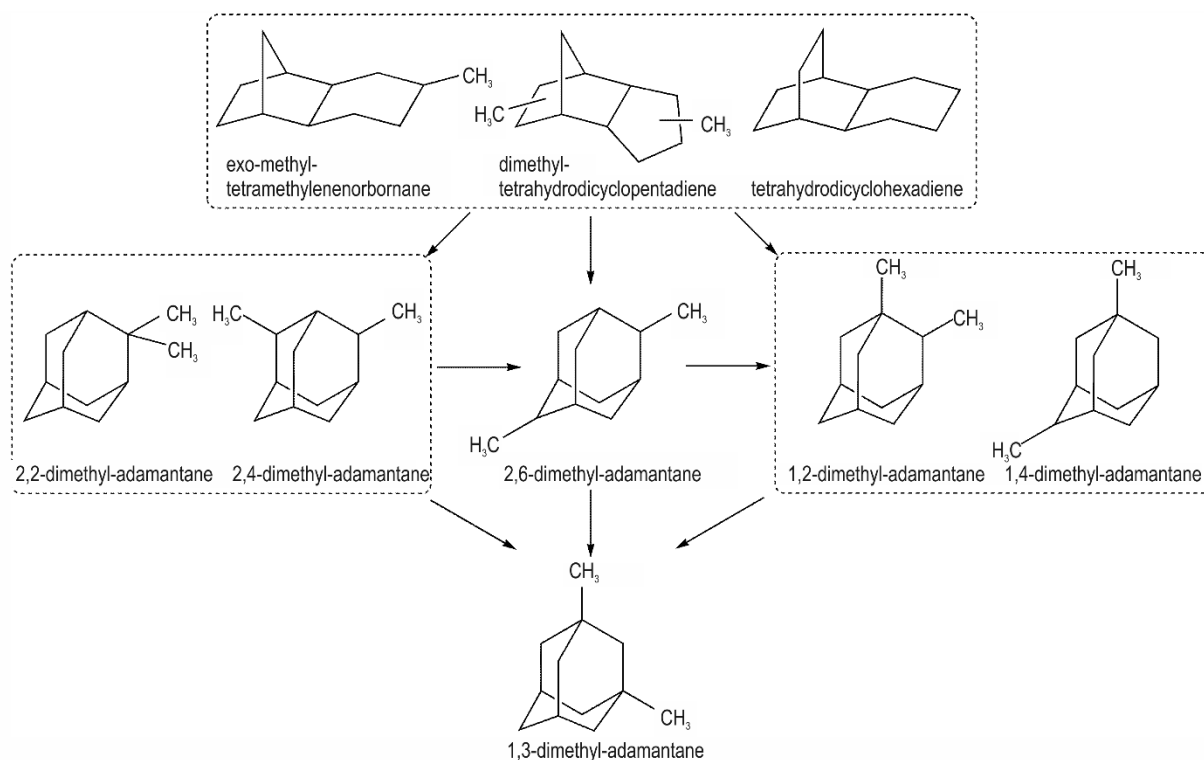


Scheme 2 Synthesis of methyl-adamantane via rearrangement of polycyclic hydrocarbons^[24, 27]

同理, 1,3-二甲基金刚烷、1,3,5-三甲金刚烷、1,3,5,7-四甲基金刚烷是多甲基金刚烷中最稳定的构型。这些结构能够通过相同碳数的多环烷烃重排合成, 比如甲基四亚甲基降冰片烷(*exo*-methyl-tetramethylenenorbornane)、二甲基四氢双环戊二烯(dimethyl-tetrahydrodicyclopentadiene)、四氢双环己二烯(tetrahydrodicyclohexadiene)都能重排为1,3-二甲基金刚烷(1,3-dimethyl-adamantane)(Scheme 3)^[14]。值得注意的是, 虽然1,3-二甲基金刚烷是最终产物, 但在重排反应前期, 仍会生成一些不稳定的构型, 比如1,4-二甲基金刚烷(1,4-dimethyl-adamantane)、1,2-二甲基金刚烷(1,2-dimethyl-adamantane)、2,6-二甲基金刚烷(2,6-dimethyl-adamantane)、2,4-二甲基金刚烷(2,4-dimethyl-adamantane)、2,2-二甲基金刚烷(2,2-dimethyl-adamantane)。重排过程受热力学控制, 因此可以利用密度泛函理论(DFT)计算各种二甲基金刚烷的热力学相对稳定性来

预测反应路径。如表 1 所示^[14], 在不同的计算方法下, 六种同分异构体的相对电子能量(E_{rel})和吉布斯自由能变(ΔG)均有相同的变化趋势, 生成 1,3-二甲基金刚烷的吉布斯自由能变最小且总电子能最低, 因此 1,3-二甲基金刚烷是热力学最稳定的构型。类似地, 六种二甲基金刚烷的相对稳定性顺序为 1,3-二甲基金刚烷 > 1,4-二甲基金刚烷 > 1,2-二甲基金刚烷 >

2,6-二甲基金刚烷 > 2,4-二甲基金刚烷 > 2,2-二甲基金刚烷。随着反应的进行, 这些不稳定的二甲基金刚烷会经历甲基迁移反应, 最终生成最稳定的 1,3-二甲基金刚烷。结合 DFT 理论计算及定量监测重排过程中同分异构体含量变化, 推测出可能的重排过程 (Scheme 3)^[14]。通过优化反应条件, 包括催化剂及其用量、反应温度、溶剂, 二甲基金刚烷收率能达到 89%。



Scheme 3 Synthesis of 1,3-dimethyl-adamantane via rearrangement and methyl migration reactions^[14]

表 1 理论计算的二甲基金刚烷相对电子能及吉布斯自由能变^[14]

Table 1 Theoretical calculation data of relative electronic energy values of six dimethyl-adamantane isomers and the corresponding ΔG values^[14]

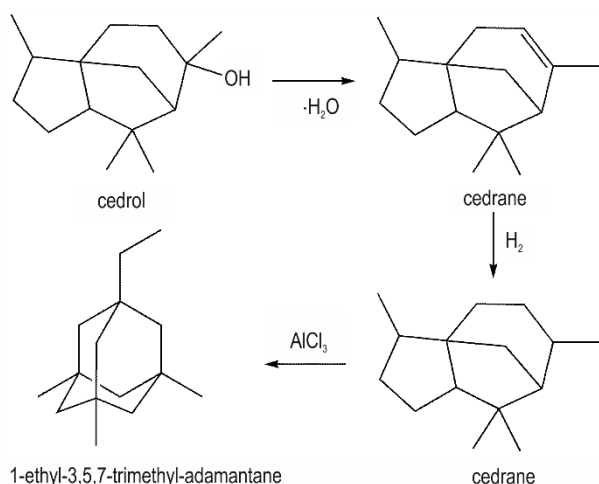
dimethyl-adamantanes	B3LYP/6-31g(d)		M052X/6-31g(d)		M052X/6-311g(d,p)	
	$E_{rel} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{rel} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{rel} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1,3-dimethyl-adamantane	0	-53.6	0	-67.6	0	-68.4
1,4-dimethyl-adamantane	11.1	-45.2	12.8	-63.2	13.4	-63.6
1,2-dimethyl-adamantane	17.5	-38.0	16.7	-55.2	17.3	-57.2
2,6-dimethyl-adamantane	23.0	-27.2	26.5	-43.9	27.8	-43.7
2,4-dimethyl-adamantane	23.8	-19.8	27.2	-42.5	28.6	-42.1
2,2-dimethyl-adamantane	33.9	-11.9	31.3	-30.9	32.1	-32.5

Note: 1) E_{rel} is relative electronic energy. 2) ΔG is Gibbs free energy change.

生物质衍生物也是制备烷基金刚烷的重要原料之一^[21]。柏木油, 主要由三环结构的倍半萜烯组成, 包括 α -柏木烯、 β -柏木烯、罗汉柏烯及大量的柏木醇, 柏木醇 (cedrol) 经过脱水和加氢很容易生成柏木烷

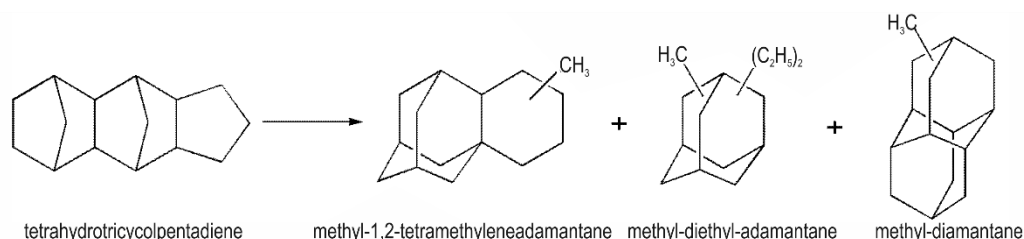
(cedrane), 再经过 AlCl_3 催化柏木烷重排反应可以制备烷基金刚烷混合物, 组成包含 1,3-二甲基金刚烷 (含量为 3.6%)、1-乙基-3,5,7-三甲基金刚烷 (1-ethyl-3,5,7-trimethyl-adamantane, 含量为 48.6%) 以及其他

烷基金刚烷(Scheme 4)^[21]。



Scheme 4 Synthesis of 1-ethyl-3,5,7-trimethyl-adamantane from α -cedrol^[21]

烷基取代单金刚烷密度普遍较低,而更多碳环数(四环及五环)的烷基金刚烷密度更高,其合成可选择具有更多碳数和更多碳环数的多环烷烃作为原料进行重排反应。通过 Lewis 酸催化四氢三环戊二烯(tetrahydrotricyclopentadiene, C15)重排反应能够合成四环及五环结构 C15 烷基金刚烷,包括甲基-1,2-四亚甲基金刚烷(methyl-1,2-tetramethyleneadamantane)、



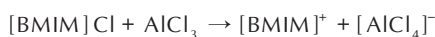
Scheme 5 Rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene to multi-alkyl diamondoids^[22]

3 离子液体催化多环烷烃重排合成烷基金刚烷

虽然通过 AlCl_3 催化桥式四氢双环戊二烯制备金刚烷的方法已经实现工业化^[29],但存在一定的问题,例如,催化剂用量较大、酸腐蚀设备、产物分离困难和催化剂不能回收等。分子筛^[30-31]能够催化重排合成金刚烷的反应,但反应温度较高且收率很低。离子液体(IL)具有不易燃、酸性可调和几乎无蒸汽压等特性,同时能减少溶剂的使用、有利于产物分离及催化剂重复使用,被广泛用作绿色催化剂^[17,32-44]。同样地,氯铝酸型离子液体也能催化桥式四氢双环戊二烯制备挂式四氢双环戊二烯(高密度燃料 JP-10 的主要成分)和金

甲基-二乙基金刚烷(methyl-diethyl-adamantane)、甲基双金刚烷(methyl-diamantane)(Scheme 5)^[22]。只经历构型异构的桥式到挂式的转变是相对容易的^[28],而合成烷基金刚烷的骨架重排反应更加缓慢,包括脱氢和多步的 Wagner-Meerwein 重排,因此该重排过程需在无溶剂、高温下($> 140\text{ }^\circ\text{C}$)进行。特别地,在 AlCl_3 催化作用下,金刚烷液相收率能达到 60.8%。当温度从 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽然金刚烷的液相收率从 18.8% 增加到 65.8%,但高温会导致体系结焦严重,总体碳收率从 80.5% 降低到 70.8%,因此适宜的反应温度($180\text{ }^\circ\text{C}$)有利于 C15 烷基金刚烷的合成。同时,催化剂的剂量对反应有显著影响:当催化剂用量增大后(13.3%),不仅会导致烷基金刚烷收率下降,而且会导致结焦严重,可能的原因是一次性加入过量的催化剂导致局部反应过于剧烈,产生的焦油覆盖在催化剂表面,导致催化剂不可逆失活,而将催化剂分步加入能简单且显著解决这一问题,最终 C15 烷基金刚烷的碳收率可从 45.8% 提高到 60.0%。综上所述,酸催化多环烷烃重排反应是一种高通量的合成烷基金刚烷的途径,反应产物组成较为复杂。不同结构、相同碳原子数的多环饱和碳氢化合物均能重排为热力学最稳定的烷基金刚烷,因此该路径具有原料来源广泛、合成工艺简单、催化剂体系成本低等优点。

刚烷^[37,45]。其中酸强度是决定催化反应活性的关键,离子液体的酸性物种取决于 AlCl_3 的摩尔分数(BMIM 为 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐):



如图 1 所示^[45],这些酸性物种有着不同的酸强度($[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^- > [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^- > [\text{AlCl}_4]^-$)。当 AlCl_3 的摩尔分数小于 0.5 时($x < 0.5$),离子液体中的阴离子 $[\text{AlCl}_4]^-$ 没有任何酸性,与纯乙腈的红外振动峰相同;当 AlCl_3 的摩尔分数大于 0.5 时($x > 0.5$), $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 和 $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ 酸性物种相继出现,呈现出更强的酸性(红外振动峰向更高波数移动)^[45]。同时,不同的阳离子对

离子液体的酸性也有影响, 1538 cm^{-1} 附近对应于离子液体中的 Brønsted 酸性位, 而吡啶盐酸盐 (PHC)、盐酸三乙胺 (TEAC)、1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐 (BMIC) 基的离子液体对应的 Lewis 酸性位是分别是 $1457, 1456, 1454\text{ cm}^{-1}$ (图 2)^[20], 这表明 Lewis 酸酸性既能通过 AlCl_3 的摩尔分数来调整, 也能通过阳离子类型来调整^[20], 进而增加酸催化重排反应的可调节性。

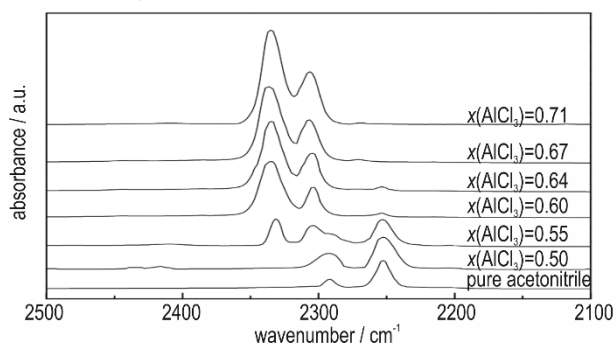


图 1 不同 AlCl_3 摩尔比的 $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 离子液体傅立叶变换红外光谱^[45]

Fig.1 FT-IR spectra of $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ ILs with different mole fraction of AlCl_3 ^[45]

氯铝酸型离子液体能够催化一系列多环烷烃, 包括三甲基四氢双环戊二烯 (trimethyl-tetrahydrocyclopentadiene)、四环十二烷 (*exo-exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] dodecane)、四环十四烷 (tetracyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}] tetradecane) 发生骨架重排生成烷基金刚烷^[19]。如前所述, 多环饱和烷烃重排为金刚烷的实质在于其热力学优先性, 为得到相关原料及烷基金刚烷产物的相对能量, 采用密度泛函函数 M05-2X 进行了理论计算, 烷基金刚烷产物与它们对应的反应物之间的能量差值 (同时也是标准生成焓的差值) 列于表 2^[19]。由表 2 可以直观看出, 相对于反应原料的能量, 烷基金刚烷能量明显更低, 充分说明烷基金刚烷是热力学最稳定的结构。以三甲基四氢双环戊二烯重排反

应为例, 由能量差的计算结果来看, 该重排反应产物的热力学稳定性顺序为 1,3,5-三甲基金刚烷 (1,3,5-trimethyl-adamantane) > 1-甲基-3-乙基金刚烷 (1-methyl-3-ethyl-adamantane) > 1,3,4-三甲基金刚烷 (1,3,4-trimethyl-adamantane) > 三甲基四氢双环戊二烯 (trimethyl-tetrahydrocyclopentadiene), 这说明 1,3,5-三甲基金刚烷是该体系最稳定的产物, 也表示 1,3,4-三甲基金刚烷有可能通过甲基的迁移生成更加稳定的 1,3,5-三甲基金刚烷。根据理论计算及实验结果推测出可能反应路径, 如 Scheme 6^[19]。在最优条件下三甲基四氢双环戊二烯转化率接近 100%, 烷基金刚烷 (C13) 选择性超过 80%。

表 2 理论计算的反应物与烷基金刚烷产物之间的能量差值^[19]

Table 2 Theoretical calculation data of energy gaps ($\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) between reactants and the corresponding alkyl-adamantane products^[19]

hydrocarbons	ΔE_a	ΔE_b	ΔE_c
<i>exo-endo</i> -tetracyclododecane	-	-159.3	-
1,3-dimethyl-adamantane	-	-3402.5	-
1,4-dimethyl-adamantane	-	-3390.8	-
1-ethyl-adamantane	-	-3380.7	-
2-ethyl-adamantane	-	-3363.2	-
1,3,5-trimethyl-adamantane	-165.6	-	-
1-methyl-3-ethyl-adamantane	-146.2	-	-
1,3,4-trimethyl-adamantane	-145.1	-	-
1,2-tetramethylene-adamantane	-	-	-102.8

Note: 1) $\Delta E_a, \Delta E_b, \Delta E_c$ are energy gaps of trimethyl-tetrahydrocyclopentadiene, *exo-exo*-tetracyclododecane, and tetracyclotetradecane, respectively.

与甲基四氢双环戊二烯的重排反应类似, 四环十二烷 (tetracyclododecane) 首先经历由 *exo-exo*-到 *exo-endo*-的构型异构反应, 然后骨架重排为烷基取代金刚烷 (收率 > 90%), 包括 1,3-二甲基金刚烷 (1,3-di-

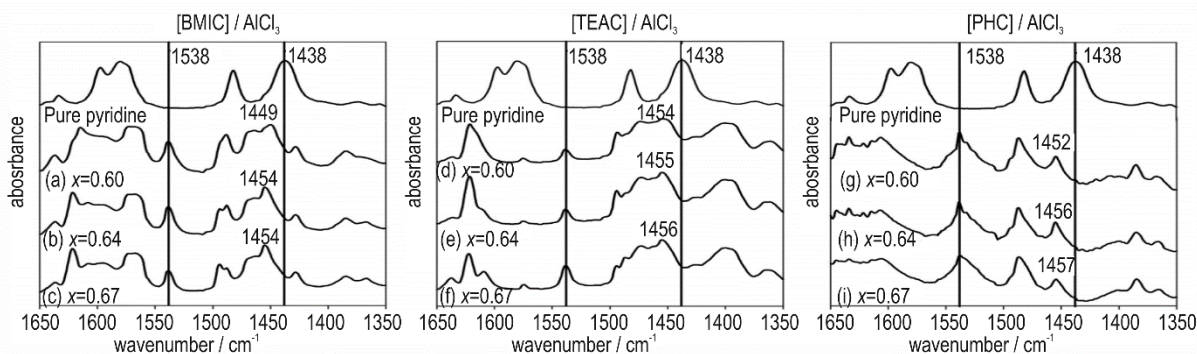
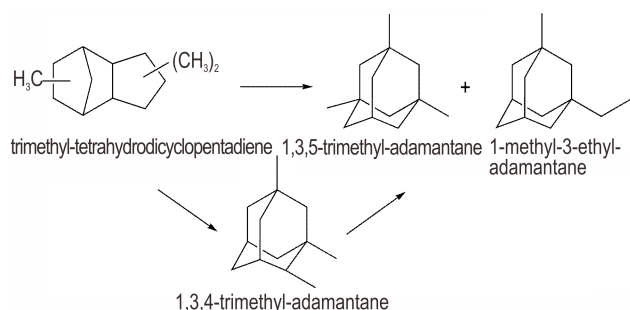


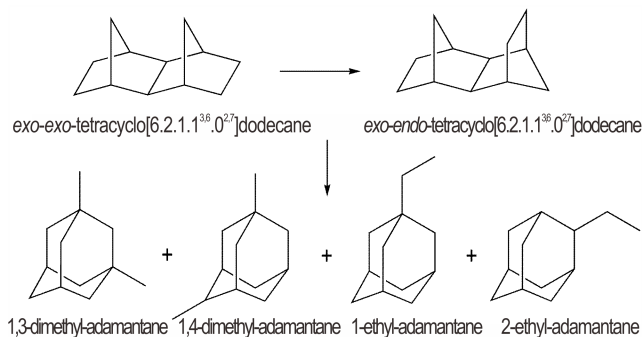
图 2 不同阳离子的氯铝酸型离子液体傅里叶变换红外光谱^[20]

Fig.2 FT-IR spectra of chloroaluminate ILs with different types of cationic species^[20]

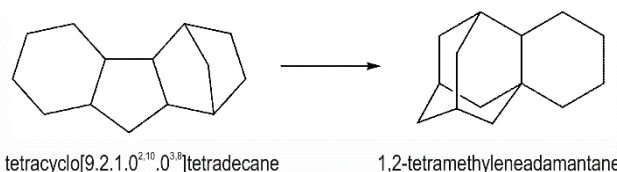


Scheme 6 Rearrangement reactions of trimethyl-tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by ionic-liquid^[19]

1,3-二甲基金刚烷(1,3-dimethyl-adamantane)、1,4-二甲基金刚烷(1,4-dimethyl-adamantane)、1-乙基金刚烷(1-ethyl-adamantane)、2-乙基金刚烷(2-ethyl-adamantane), 反应路径见 Scheme 7^[19]。值得注意的是,尽管二甲基四氢双环戊二烯和四环十二烷有着明显不同的分子结构,但它们经重排反应生成基本相同的烷基取代金刚烷产物。这说明,尽管要经过不同的反应能垒及反应途径,多环烷烃的重排反应最终会生成热力学最稳定的烷基金刚烷。在催化四环十四烷(tetracyclotetradecane)重排的反应中,1,2-四亚甲基金刚烷(1,2-tetramethyleneadamantane)是唯一的金刚烷类产物且为主产物(收率>90%)(Scheme 8)^[19]。同时,氯铝酸型离子液体也能催化四氢三环戊二烯重排为C15烷基金刚烷(原料转化率~70%,C15烷基金刚烷选择性>90%),与酸催化四氢三环戊二烯重排产物相似^[18,20]。不同于传统的酸催化体系,离子液体催化多环烷烃重排制备烷基金刚烷作为一种更加绿色的合成工艺,具有产物易分离、催化剂易回收等优点。



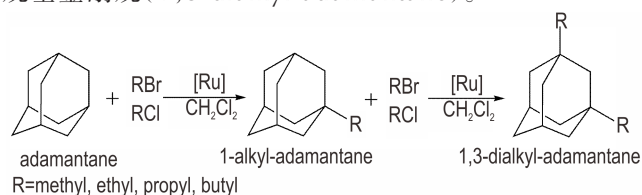
Scheme 7 Rearrangement reactions of tetracyclododecane catalyzed by ionic-liquid^[19]



Scheme 8 Rearrangement reaction of tetracyclotetradecane catalyzed by ionic-liquid^[19]

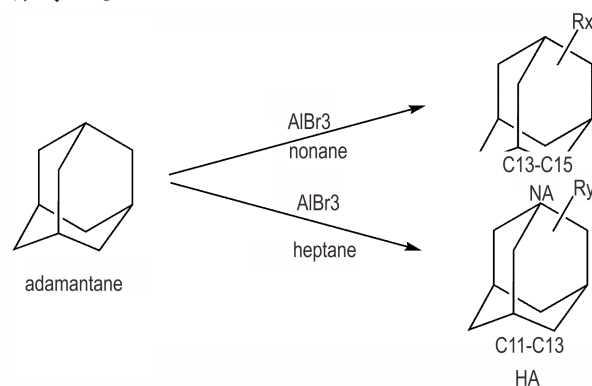
4 烷基化反应合成烷基金刚烷

除了骨架重排反应,对金刚烷进行烷基化也能合成烷基金刚烷。金刚烷分子的四个叔碳原子上的氢原子有较强的化学活性,可发生取代反应,从而生成系列金刚烷衍生物。不同于多环烷烃重排制备烷基金刚烷,烷基化反应产物选择性高且产物结构可控。卤代烃能作为烷基化试剂与金刚烷发生烷基化反应制备单取代烷基金刚烷(1-alkyl-adamantane)(Scheme 9)^[16],包括甲基(收率为97%)、乙基(95%)、丙基(94%)、异丙基(86%)、丁基(94%)、异丁基(82%)、叔丁基金刚烷(98%),增加烷基化试剂的剂量,则能够得到二取代的烷基金刚烷(1,3-dialkyl-adamantane)。



Scheme 9 Alkylation of adamantane with haloalkane^[16]

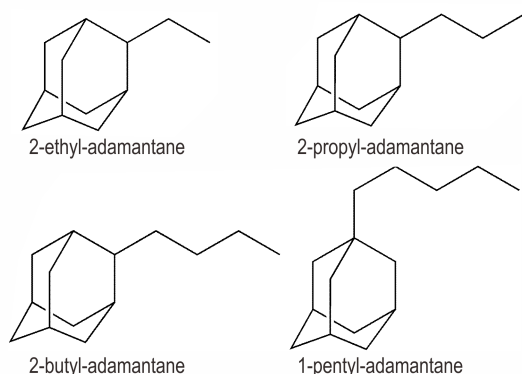
相比较卤代烃而言,用烷烃作为烷基化试剂具有含量丰富(能够通过石油馏分和生物质衍生物碳氢化合物得到)、成本低、种类多样等优势。例如,以壬烷和庚烷作为烷基化试剂,以AlBr₃为催化剂能够合成C11-C13和C13-C15的烷基金刚烷混合物(Scheme 10)^[13]。其他的烷基化试剂,包括烯烃和醇也能用于烷基化反应,但是存在着一些缺点,如在强酸条件下,烯烃很容易异构化和聚合,醇容易脱水、氧化、多聚等^[46]。



Scheme 10 Alkylation of adamantane with alkanes^[13]

为了可控合成不同烷基长度的烷基金刚烷,探究燃料分子结构与燃料性质的关系,Harvey^[12]通过烷基化反应合成了不同烷基结构的烷基金刚烷,包括2-乙基金刚烷(2-ethyl-adamantane)、2-丙基金刚烷

(2-propyl-adamantane)、2-丁基金刚烷(2-butyl-adamantane)、1-戊基金刚烷(1-pentyl-adamantane)(Scheme 11)。相比于多环烷烃重排制备烷基金刚烷, 烷基化反应具有区域选择性, 能够精准可控合成具有指定取代基结构、取代基数量、取代位置的烷基金刚烷, 产物组成单一, 有利于未来研究烷基金刚烷分子结构及相关燃料性质之间的构效关系。



Scheme 11 A series of alkyl-adamantanes with different alkyl groups^[12]

5 烷基金刚烷的性质

目前对于烷基金刚烷类的燃料性质研究相对较

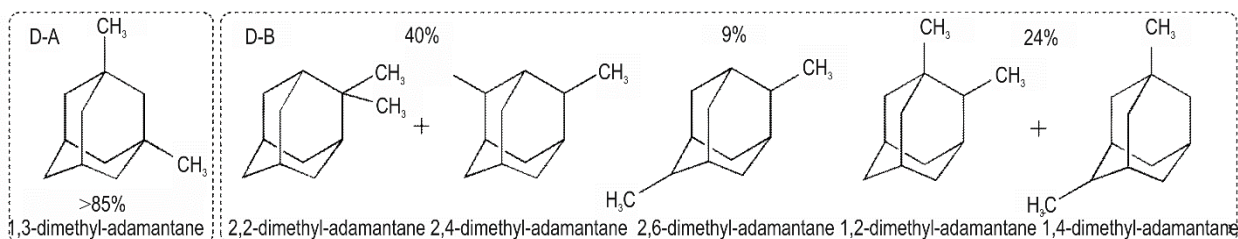
少, 表3汇总了已报道的烷基金刚烷燃料性能。对于单取代烷基金刚烷, 取代烷基长度越长, 密度越低, 黏度越大, 但对冰点影响不大(2-乙基金刚烷的密度为 $0.954 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 黏度为 $55 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; 1-戊基金刚烷的密度为 $0.915 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 黏度为 $100 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 因为碳氢化合物的冰点主要取决于分子结构的对称性, 对称度越低燃料冰点越低。比如对二甲苯比邻二甲苯和间二甲苯的冰点高, 而环己烷、苯、对二甲苯有着相似冰点。值得注意的是, 烷基取代位置会影响多取代的烷基金刚烷燃料的性能(密度、冰点、黏度), 如二甲基金刚烷燃料 D-B 的密度为 $0.922 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 比二甲基金刚烷燃料 D-A 的密度 ($0.903 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 大, 同时 D-B 燃料的体积热值也更大 ($38.7 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$)。D-A 燃料主要由 1,3-二甲基金刚烷组成, 相对于 D-B 燃料中其他二甲基金刚烷, D-B 组成结构更加紧凑, 因此密度更高(两种二甲基金刚烷燃料组成见 Scheme 12^[14])。在 D-B 燃料中缺乏对称中心, 所以冰点比 D-A 燃料更低。而二甲基金刚烷燃料具有较短的甲基支链, 其低温黏度比其他烷基金刚烷燃料更低(图3)^[14]。与多环烷烃密度规律类似, 更多碳环数的烷基金刚烷密度更高。C15 烷基金刚烷主要由四环结构的甲基-1,2-四亚甲基金刚烷组成, 其密度比其他以单金刚烷为母体

表3 烷基金刚烷的性质

Table 3 Properties of alkyl-diamondoids

alkyl-diamondoids	ρ (15°C) / $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	T_f / $^\circ\text{C}$	η (-20°C) / $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	H / $\text{MJ}\cdot\text{L}^{-1}$	ref.
ethyl-trimethyl-adamantane mixture	0.896	-	18	37.8	[21]
dimethyl-adamantanes (D-A)	0.903	-60	13.4	37.7	[14]
C13-C15 alkyl-adamantanes (NA)	0.912	-	60.6	38.5	[13]
1-pentyl-adamantane	0.915	-22	100	39.0	[12]
C11-C13 alkyl-adamantanes (HA)	0.919	-	20.5	38.6	[13]
dimethyl-adamantanes (D-B)	0.922	< -75	23.4	38.7	[14]
2-butyl-adamantane	0.928	-	104	39.6	[12]
2-propyl-adamantane	0.933	-32	68	39.2	[12]
2-ethyl-adamantane	0.954	-24	55	40.2	[12]
C15 diamondoids	0.976	< -70	83.0	40.6	[22]

Note: 1) ρ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$) is density at $15 \text{ }^\circ\text{C}$. 2) T_f is freezing point. 3) η ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) is viscosity at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. 4) H is heating value.



Scheme 12 The composition of two kinds of dimethyl-adamantane fuels^[14]

的烷基金刚烷高($0.976 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。同时由于组成复杂且结构具有不对称性,C15烷基金刚烃也具有优异的低温性质(冰点 $<-70 \text{ }^\circ\text{C}$)。总的来说,燃料的密度主要与烷基结构、取代位置以及碳环数有关,碳环数越多、燃料分子结构越紧凑,燃料密度越大;而燃料的冰点主要由分子的对称性及组成复杂程度决定,组成越复杂、分子结构对称越低,燃料冰点越低。

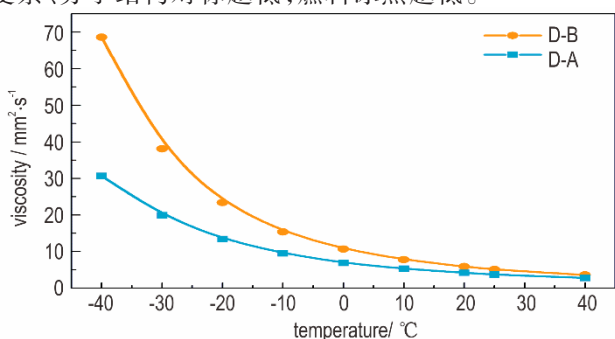


图3 两种二甲基金刚烷燃料 $-40\sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的黏度^[14]

Fig.3 Viscosity of two kinds of dimethyl-adamantane fuels from $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ to $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[14]

随着对高热安定性燃料性质要求的提高,对碳氢燃料热安定性的研究显得尤为重要。高压差示扫描量热仪 (pressure differential scanning calorimetry, PDSC)能够测量在程序升温过程中样品热量变化,从而测定燃料的起始氧化温度(onset oxidation temperature, OOT)。一般地,燃料的起始氧化温度越高,燃料的热氧化安定性越好。影响燃料热安定性的原因是其化学组成,具体来讲是指碳氢化合物中的碳原子种类,其中,季碳原子比叔碳原子更加稳定,各种碳原子的稳定性顺序为季碳原子 > 伯碳原子 > 仲碳原子 > 叔碳原子^[47]。图4^[14]给出了几类典型碳氢燃料的热安定性,包括两种二甲基金刚烷燃料(D-A和D-B)、三环高密度燃料JP-10(挂式四氢双环戊二烯)、甲基三环高密度燃料RJ-4(甲基四氢双环戊二烯)、十氢萘(JP-900的主要组成)。可以看出,二甲基金刚烷燃料D-A比二甲基金刚烷燃料D-B更加稳定(起始氧化温度更高),原因是D-A燃料主要由1,3-二甲基金刚烷组成,结构中包含两个季碳原子和两个叔碳原子,而D-B燃料主要由其他二甲基金刚烷同分异构体组成,包含0-1个季碳原子和4-6个叔碳原子。相比于其他多环碳氢燃料(JP-10、RJ-4、十氢萘),二甲基金刚烷燃料D-A中叔碳原子更少,表现出更高的热安定性,且热安定性优于几类典型的多环碳氢燃料。由于真实燃料通常需要添加抗氧化剂,但抗氧化剂(2,6-二叔丁基对甲酚,BHT)的加入并不会改变其热氧化安定性的顺序

(图4b)。由此可见,不同甲基取代位置的二甲基金刚烷有着不同的密度、低温性质、热氧化安定性,这表明甲基取代在金刚烷叔碳原子上能够明显改善烷基金刚烷热安定性。这为可控调节烷基金刚烃的性质提供了新思路。为探究1,3-二甲基金刚烷在更接近实际工况条件下的热稳定性,采用恒容、恒压热裂解实验对其进行评价(图5)^[15],1,3-二甲基金刚烷在 $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒容热裂解转化率小于2%,在 $470 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒容裂解转化率小于13%,因此在 $420\sim 470 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内1,3-二甲基金刚烷裂解程度较低,热稳定性好。恒压热裂解反应($470 \text{ }^\circ\text{C}$ 、8 h)后收集到的液体组分主要为金刚烷衍生物,可见即使经历了较长的反应时间,1,3-二甲基金刚烷仍然具有较高的热稳定性。芳烃化合物作为结焦前驱体,其生成量和种类的变化一定程度上反映了燃料的热稳定性变化,相比于JP-10,1,3-二甲基金刚烷在更高的温度压力和更长的停留时间($650 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5.0 MPa、2.522 s)下,热裂解后才有双环芳烃生成,且结焦量明显低于JP-10。同时,利用喷气燃料热氧化安定性测定法(JFTOT)对1,3-二甲基金刚烷燃料进行测试($355 \text{ }^\circ\text{C}$ 、5 h),结果表明过滤器上压力降为0 kPa,远低于JP-10燃料标准($300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、2.5 h、25 mmHg)。因此1,3-二甲基金刚烷相对于JP-10有更高的热稳定性。

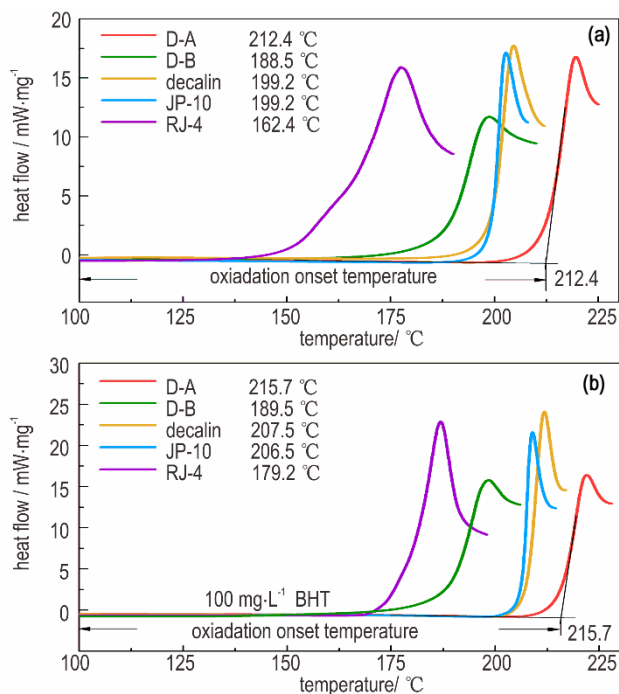


图4 几种典型碳氢燃料的非等温PDSC曲线:不含(a)和含(b) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 抗氧化剂BHT^[14]

Fig.4 Non-isothermal PDSC curves of several typical hydrocarbon fuels without (a) and with (b) $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ antioxidant BHT^[14]

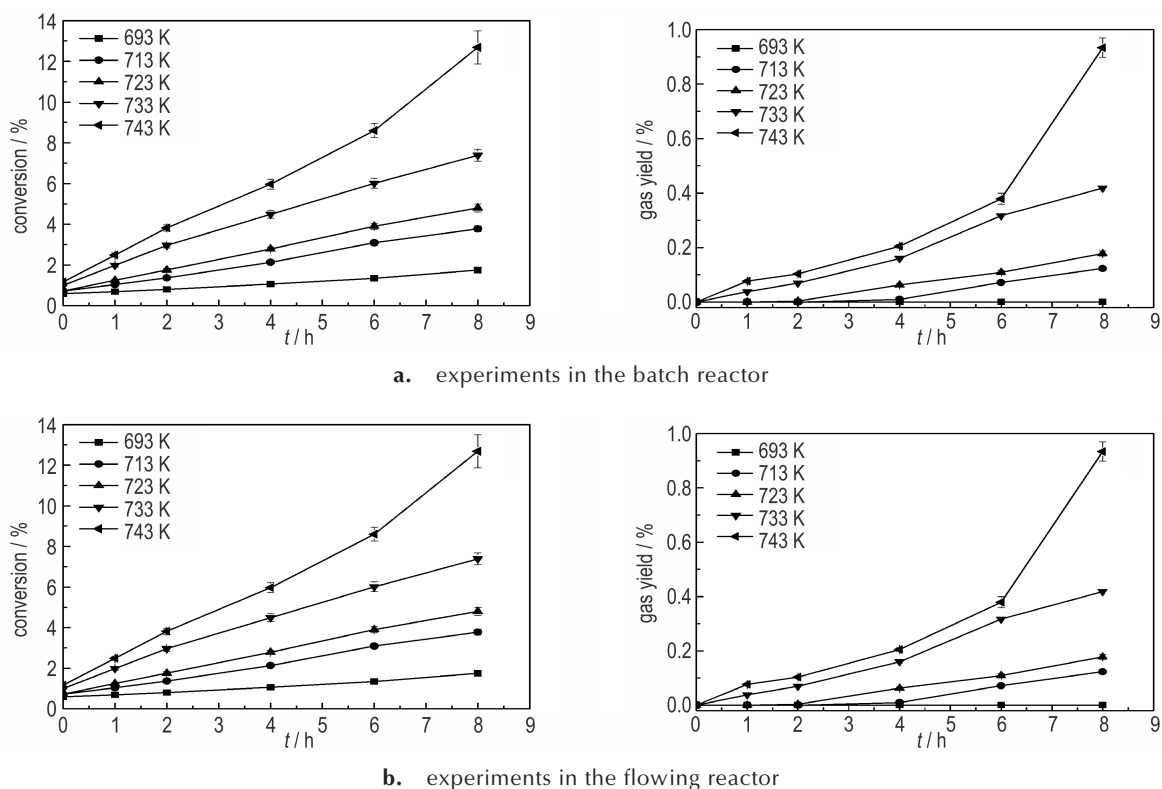


图5 1,3-二甲基金刚烷燃料恒容恒压裂解转化率及气体产率随时间的变化^[15]

Fig.5 Plots of conversion of 1,3-dimethyl-adamantane and yield of gaseous products versus time for thermal decomposition in the batch and flowing reactor at different temperatures^[15]

6 结论与展望

兼具高密度和高热稳定性的烷基金刚烷燃料是有潜力的航空航天燃料。目前,针对烷基金刚烷的合成方法主要包括重排反应和烷基化反应,重排反应受热力学控制,产物组成较为复杂,适用于大通量合成烷基金刚烷;烷基化反应具有区域选择性能实现定向合成,产物结构更加可控且单一,有利于研究燃料分子构效关系。其中,燃料密度、低温性质、热安定性作为最重要的燃料性质,与烷基金刚烷分子结构相互关联:

(1) 烷基金刚烷的密度和分子结构的紧凑程度有关,取代烷基链越长,密度越低,黏度越大;烷基金刚烷碳环数越多,密度越大。

(2) 燃料的冰点和分子结构对称性有关,对称度越低,冰点越低。

(3) 碳氢燃料热安定性主要由分子结构中包含的碳原子的种类及数量决定,其中各种碳原子稳定性顺序为季碳原子 > 伯碳原子 > 仲碳原子 > 叔碳原子,因此烷基金刚烷燃料分子中包含更多的季碳原子和更少的叔碳原子具有更高的热安定性。

(4) 特别地,对于多取代烷基金刚烷来讲,烷基取代位置也会影响燃料的性质(密度、低温性质、热安定性)。

综上所述,未来有望利用烷基金刚烷结构和燃料性质的构效关系,针对不同的工况需求、不同的应用领域高效合成具有特定性能的烷基金刚烷燃料:

(1) 采用更多环数(大于四环)的多环饱和碳氢化合物作为原料进行重排反应,构造更多碳环的烷基金刚烷,制备更高密度的烷基金刚烷燃料。

(2) 采用具有区域选择性的合成方法,如亲电取代反应(例如烷基化反应)、亲核取代反应(例如格氏反应),将烷基定向取代于金刚烷母体的叔碳原子上,实现从叔碳原子到季碳原子的转变,提升热安定性的同时保持烷基金刚烷较高的密度。

参考文献:

- [1] ZHANG Xiang-wen, PAN Lun, WANG Li, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180: 95-125.
- [2] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Ener-*

- gy & Fuels, 1999, 13(3): 641-649.
- [3] ZHANG Chi, HUI Xin, LIN Yu-zhen, et al. Recent development in studies of alternative jet fuel combustion: progress, challenges, and opportunities[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 54: 120-138.
- [4] Edwards T. Advancements in gas turbine fuels from 1943 to 2005[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2007, 129(1): 13-20.
- [5] 潘伦, 邓强, 鄂秀天凤, 等. 高密度航空航天燃料合成化学[J]. *化学进展*, 2015, 27(11): 1531-1541.
PAN Lun, DENG Qiang, E Xiu-tian-feng, et al. Synthesis chemistry of high-density fuels for aviation and aerospace propulsion[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(11): 1531-1541.
- [6] 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.
- [7] 邹吉军, 郭成, 张香文, 等. 航天推进用高密度液体碳氢燃料: 合成与应用[J]. *推进技术*, 2014, 35(10): 1419-1425.
ZOU Ji-jun, GUO Cheng, ZHANG Xiang-wen, et al. High-density liquid hydrocarbon fuels for aerospace propulsion synthesis and application[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(10): 1419-1425.
- [8] Marchand A P. Diamondoid hydrocarbons-delving into nature's bounty[J]. *Science*, 2003, 299: 52-53.
- [9] Schwertfeger H, Fokin A A, Schreiner P R. Diamonds are a chemist's best friend: diamondoid chemistry beyond adamantane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(6): 1022-1036.
- [10] Dahl J E, Liu S G, Carlson R M K. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules[J]. *Science*, 2003, 299(5603): 96-99.
- [11] Schleyer P v R. A simple preparation of adamantane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(12): 3292.
- [12] Harvey B G, Harrison K W, Davis M C, et al. Molecular design and characterization of high cetane alkyl diamondoid fuels[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(12): 10171-10178.
- [13] Harrison K W, Rosenkoetter K E, Harvey B G. High density alkyl diamondoid fuels synthesized by catalytic cracking of alkanes in the presence of adamantane[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32: 7786-7791.
- [14] XIE Jia-wei, JIA Ting-hao, GONG Si, et al. Synthesis and thermal stability of dimethyl adamantanes as high-density and high-thermal-stability fuels[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116424.
- [15] QIN Xiao-mei, YUE Lei, WU Jian-zhou, et al. Thermal stability and decomposition kinetics of 1,3-dimethyladamantane[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6210-6220.
- [16] Khusnutdinov R I, Schchadneva N A, Malikov A I, et al. Alkylation of adamantane with alkyl halides catalyzed by ruthenium complexes[J]. *Petroleum Chemistry*, 2006, 46(3): 159-163.
- [17] Huang M-Y, Wu J-C, Shieu F-S, et al. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 315(1): 69-75.
- [18] WANG Lei, ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, et al. Rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene using acidic ionic liquid: synthesis of diamondoid fuel[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(4): 1342-1347.
- [19] MA Ting-ting, FENG Ren, ZOU Ji-jun, et al. Ionic liquid catalytic rearrangement of polycyclic hydrocarbons: a versatile route to alkyl-diamondoid fuels[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(7): 2486-2492.
- [20] Kim S-G, Han J, Jeon J-K, et al. Ionic liquid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene using various chloroaluminate complexes[J]. *Fuel*, 2014, 137: 109-114.
- [21] Harrison K W, Harvey B G. Renewable high density fuels containing tricyclic sesquiterpanes and alkyl diamondoids[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(3): 467-473.
- [22] XIE Jia-wei, ZHANG Xiang-wen, XIE Jun-jian, et al. Acid-catalyzed rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene for synthesis of high density alkyl-diamondoid fuel[J]. *Fuel*, 2019, 239: 652-658.
- [23] 魏真, 李加荣, 张奇, 等. 金刚烷类高能量密度燃料研究进展[J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 170-176.
WEI Zhen, LI Jia-rong, ZHANG Qi, et al. Review on diamondoids as high energetic density fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 170-176.
- [24] Fort R C, Schleyer P v R. Adamantane: consequences of the diamondoid structure[J]. *Chemical Reviews*, 1964, 64(3): 277-300.
- [25] Schleyer P v R, Donaldson M M. The relative stability of bridged hydrocarbons. II. endo- and exo-trimethylenenorbornane. The formation of adamantane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1960, 82(17): 4645-4651.
- [26] Mckervery M A. Adamantane rearrangements[J]. *Chemical Society Reviews*, 1974, 3(4): 479-512.
- [27] Schleyer P v R, Nicholas R D. Further examples of the adamantane rearrangement[J]. *Tetrahedron Letters*, 1961, 2(9): 305-309.
- [28] WANG Lei, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun, et al. Acid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene: synthesis of high-energy-density liquid fuel[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2383-2388.
- [29] 张香文, 邱立勤, 陶然, 等. 三氯化铝催化体系合成金刚烷[J]. *石油化工*, 1999, 28(8): 546-548.
ZHANG Xiang-wen, QIU Li-qin, TAO Ran, et al. Studies on the $AlCl_3$ catalyst systems for the synthesis of adamantane[J]. *Petrochemical Technology*, 1999, 28(8): 546-548.
- [30] Navrátilová M, Sporka K. Synthesis of adamantane on commercially available zeolitic catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203(1): 127-132.
- [31] XING En-hui, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Greener synthesis route for jet propellant-10: the utilization of zeolites to replace $AlCl_3$ [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(6): 589-593.
- [32] Pârvolescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2615-2665.
- [33] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. *Science*, 2003, 302(5646): 792-793.
- [34] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373(1): 1-56.
- [35] ZHANG Rui, MENG Xiang-hai, LIU Zhi-chang, et al. Isomeri-

- zation of n-pentane catalyzed by acidic chloroaluminate ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(21): 8205–8210.
- [36] Berenblyum A S, Katsman E A, Karasev Y Z. The nature of catalytic activity and deactivation of chloroaluminate ionic liquid [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 315: 128–134.
- [37] Huang M-Y, Wu J-C, Shieu F-S, et al. Isomerization of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene to adamantane using an acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(13): 1747–1751.
- [38] Yoo K, Namboodiri V V, Varma R S, et al. Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(2): 511–519.
- [39] Qiao C-Z, Zhang Y-F, Zhang J-C, et al. Activity and stability investigation of [BMIM][AlCl₄] ionic liquid as catalyst for alkylation of benzene with 1-dodecene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 276(1): 61–66.
- [40] Ladnak V, Hofmann N, Brausch N, et al. Continuous, ionic liquid-catalysed propylation of toluene in a liquid-liquid biphasic reaction mode using a loop reactor concept [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349(4-5): 719–726.
- [41] Thiele D, de Souza R F. The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 264(1–2): 293–298.
- [42] Wasserscheid P, Eichmann M. Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents—design and application of a continuous loop reactor [J]. *Catalysis Today*, 2001, 66(2): 309–316.
- [43] LIANG Xue-zheng, GONG Guo-zhen, WU Hai-long, et al. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst [J]. *Fuel*, 2009, 88(4): 613–616.
- [44] Bae H W, Han J-S, Jung S, et al. Polymer-supported chloroaluminate catalysts for the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with methyl methacrylate [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 331: 34–38.
- [45] WANG Lei, ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, et al. Isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid: green alternative for jet propellant-10 and adamantane [J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 164–169.
- [46] Olah G A, Farooq O, Krishnamurthy V V, et al. Superacid-catalyzed alkylation of adamantane with olefins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107: 7541–7545.
- [47] Chatelain K, Nicolle A, Ben Amara A, et al. Structure-reactivity relationships in fuel stability: experimental and kinetic modeling study of isoparaffin autoxidation [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(9): 9415–9426.

Progress on Synthesis and Performance of High-Density and High-Thermal-Stability Alkyl Diamondoid Fuels

XIE Jia-wei, WANG Xiao-yu, PAN Lun, SHI Cheng-xiang, ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen

(Key Laboratory for Advanced Fuel and Propellant of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: High-density and high-thermal-stability alkyl diamondoid fuels have drawn tremendous attention since they can provide more propulsion energy and remove excess heat for aerospace vehicles. Recent progress on synthesis of alkyl diamondoid fuels *via* rearrangement and alkylation is summarized in this review. Proposed rearrangement pathway is put forward by density functional theory calculation and reaction results. Also, regioselective synthesis of alkyl diamondoids with specific alkyl group (methyl, ethyl, propyl, butyl) is conducted *via* alkylation of adamantane derivatives. The performance of alkyl diamondoid fuels is highlighted including density, low-temperature performance and especially thermal stability, and correlated with the hydrocarbon structure. The compact structure with short alkyl substituents and more rings of carbon leads to a high density, while the low-temperature performance is dependent on the symmetry of molecular structure. The thermal stability is mainly related to the type of carbon contained in the molecule structure, in the order of quaternary carbon > primary carbon > secondary carbon > tertiary carbon. Through the regioselective and high throughput synthesis method which is expected to be applied in the future, the alkyl group can be orientatedly substituted on the tertiary carbon atom of the adamantane core, and then converted to the quaternary carbon atom, improving thermal stability while maintaining higher density of alkyl diamondoid.

Key words: alkyl diamondoid; high-density fuel; aviation fuel; thermal stability

CLC number: TJ5; TQ03

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020023

(责编: 姜梅)