

文章编号: 1006-9941(2014)02-0144-04

# 高密度笼状烃衍生物的合成及热性能

李春迎, 杜咏梅, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以环戊二烯(CPD)或甲基环戊二烯(MCPD)为原料,通过 Diels-Alder 反应、[2+2]环加成反应、羰基和含氮试剂的加成反应合成了五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷、甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的胺类衍生物,通过质谱、红外光谱、核磁共振氢谱等确证了产物结构,并通过 PDSC 研究了部分化合物在高温下的热分解性能。高张力笼状烃衍生物可改善笼状烃的挥发性,分解过程放热,且分解温度随压力增大略有升高,可用作新型炸药或高能燃料组分。

**关键词:** 有机化学; 合成; 笼状烃衍生物; 碳氢燃料

**中图分类号:** TJ55; O624.6

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.004

## 1 引言

笼状烃分子具有高环张力和高碳氢比,因而具有高密度、高体积燃烧热,如五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷类化合物,密度 $>1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,燃烧热 $>50 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可用作高能燃料或炸药组分,通过提高燃料或炸药的燃烧热或爆热来提高综合性能和毁伤威力,受到燃料研究者的普遍关注<sup>[1-4]</sup>。由于笼状碳氢化合物的熔点高,挥发性强,在应用体系中易迁移,一定程度上限制了其应用。

笼状烃的衍生物可在提高化合物能量密度的同时,改善笼状烃的挥发性能,具有高燃烧热及爆热<sup>[5]</sup>。本研究以五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷、甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷为母体结构,合成了高张力笼状烃衍生物,通过羰基的反应在分子中引入硝基等含能基团,可用作新型炸药或高能燃料组分,用于提高炸药爆热或高能燃料的燃烧热。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

2,4-二硝基苯肼、苯肼、水合联氨、乙醇等均为分析纯;环戊二烯(CPD)、甲基环戊二烯(MCPD)分别由双环戊二烯、甲基环戊二烯二聚体 170 °C 下分解制得,纯度大于 98%。

收稿日期: 2013-08-27; 修回日期: 2013-11-27

作者简介: 李春迎(1979-),女,副研究员,主要从事催化合成方面的研究。e-mail: chunyingli204@163.com

美国惠普公司 HP 5989B 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 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪;美国 Varian 公司 500MHz INOVA 核磁共振波谱仪;北京汇亿鑫电光源技术开发有限公司 1000 W 高压汞灯。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 合成路线

合成路线如 Scheme 1 所示。

#### 2.2.2 *endo*-1,4,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -四氢-1,4-亚甲基萘-5,8-二酮的合成 ( $I_a$ , R=H)

48.9 g 苯醌溶于 500 mL 无水乙醇,冰盐浴中搅拌 2h,冷却至 -4 °C。30 g 新蒸的 CPD 溶于 100 mL 乙醇,缓慢滴加至上述溶液中,搅拌,混合物逐渐升至室温,继续搅拌 5 h,停止,蒸除溶剂,粗产物乙醇重结晶得棕色晶体, m. p. 65 ~ 66 °C, 收率 92.1%。MS:  $m/z$ : 174 ( $M^+$ ), 108, 66。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2944, 2875, 1670, 1604, 1454, 1336, 1234。<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 1.43 (d, 1H, Ha), 1.55 (s, 1H, Hb), 3.22 (s, 2H, H1, H4), 3.55 (s, 2H, H4 $\alpha$ , H8 $\alpha$ ), 6.07 (s, 2H, H2, H3), 6.57 (s, 2H, H6, H7)。<sup>13</sup>C NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 48.31 (CH, C1, C4), 48.66 (C, C1, C $_{8\alpha}$ ), 48.71 (CH<sub>2</sub>, 桥上 CH<sub>2</sub>), 135.27 (CH, C2, C3), 142.01 (CH, C6, C7), 199.35 (C, C5, C8)。

#### 2.2.3 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮的合成 ( $II_a$ , R=H)

20 g *endo*-1,4,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -四氢-1,4-亚甲基萘-5,8-二酮溶于 300 mL 乙酸乙酯,反应液置于石英烧瓶中,

高压汞灯光照下回流 24 h, 蒸除溶剂, 粗产物乙酸乙酯重结晶得浅棕色晶体, m. p. 162 ~ 164 °C, 收率 81.0%。MS:  $m/z$ : 174 ( $M^+$ )。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 2977, 2954, 2868, 1762, 1728, 1456, 1176。

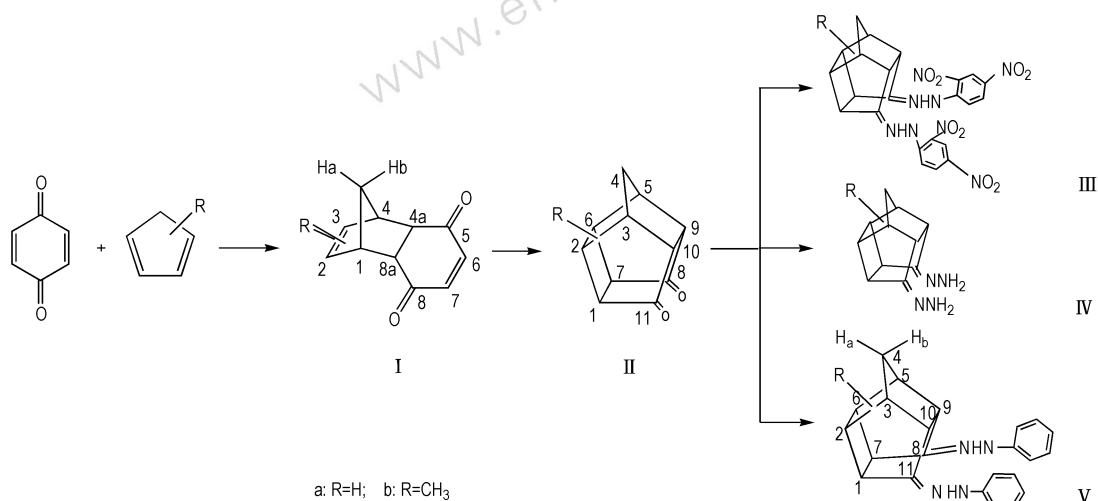
#### 2.2.4 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮-2,4-二硝基苯胺的合成 (III<sub>a</sub>, R=H)

0.5 g 2,4-二硝基苯胺中加入 2 mL 浓硫酸, 搅拌, 固体溶解后加入 10 mL 95% 乙醇, 0.3 g 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮溶于 10 mL 乙醇滴加至上述体系中, 反应 30 min 后过滤, 氯仿重

结晶得橙红色固体, m. p. 125 ~ 127 °C, 收率 93.0%。MS:  $m/z$ : 277, 183。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3430, 3106, 2977, 2862, 1618, 1594, 1504, 1518, 1337, 886, 851。

#### 2.2.5 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-胺的合成 (IV<sub>a</sub>, R=H)

1.0 g 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮溶于 10 mL 乙醇, 搅拌下滴加至 0.3 g 水合联氨中, 室温反应 3 h, 过滤, 粗产品氯仿重结晶得白色固体, m. p. 234 ~ 251 °C, 收率 40.2%。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3426, 2966, 2864, 1454, 1640, 1300, 765。



Scheme 1 Synthesis of title compound

#### 2.2.6 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-苯胺的合成 (V<sub>a</sub>, R=H)

0.5 g 苯胺溶于 10 mL 无水乙醇, 搅拌下滴加 0.4 g 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮的乙醇溶液, 室温反应 4 h, 过滤, 粗产品氯仿重结晶得白色固体, m. p. 101 ~ 103 °C, 收率 61.2%。MS:  $m/z$ : 354 ( $M^+$ ), 247, 156。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3347, 3270, 3027, 2970, 2865, 1738, 1603, 1498, 747, 694。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 1.60 (m, 2H, H3, H5), 1.94 (m, 1H, Ha), 2.66 (m, 2H, H2, H6), 2.92 ~ 3.47 (m, 4H, H9, H10, H1, H7), 3.62 (s, 1H, Hb), 6.50 ~ 7.10 (m, 10H, 芳环上 H), 7.14 ~ 7.18 (m, 2H, NH)。

#### 2.2.7 甲基-endo-1,4,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -四氢-1,4-亚甲基萘-5,8-二酮的合成 (I<sub>b</sub>, R=CH<sub>3</sub>)

21.6 g 苯醌溶于 100 mL 无水乙醇, 冰浴搅拌 2 h, 15.6 g 新蒸 MCPD 溶于 100 mL 乙醇, 缓慢滴加至上述溶液中, 混合物逐渐升至室温, 继续反应 10 h,

反应结束后蒸除溶剂, 粗产物乙醇重结晶得浅棕色晶体, m. p. 52 ~ 54 °C, 收率 94.1%。MS:  $m/z$ : 188 ( $M^+$ ), 80。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3438, 3051, 2962, 2930, 2868, 1665, 1606, 1379, 864, 734。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 1.38 (m, 1H, Ha), 1.45 ~ 1.74 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (d, 1H, Hb), 3.21 ~ 3.24 (m, 1H, H4), 3.33 ~ 3.36 (m, 1H, H4 $\alpha$ ), 3.44 ~ 3.47 (m, 1H, H8 $\alpha$ ), 5.60 ~ 6.00 (m, 2H, H2, H3), 6.51 ~ 6.57 (m, 2H, H6, H7)。

#### 2.2.8 甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮的合成 (II<sub>b</sub>, R=CH<sub>3</sub>)

10 g 甲基-endo-1,4,4 $\alpha$ ,8 $\alpha$ -四氢-1,4-亚甲基萘-5,8-二酮溶于 400 mL 乙酸乙酯, 反应液于石英烧瓶中, 高压汞灯光照下回流 28 h, 蒸除溶剂, 粗产物乙酸乙酯重结晶得浅棕色晶体, m. p. 95 ~ 97 °C, 收率 78.0%。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ): 3444, 2971, 2925, 2864, 1750, 1377。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 1.222 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.815, 1.838, 1.970, 1.993 (AB, J<sub>AB</sub> =

11.5 Hz, H4a, H4b), 2.47 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 2.80 ~ 2.86 (m, 5H, H1, H2, H3, H9, H10), 3.257 (m, 1H, H7)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ: 16.12 (CH<sub>3</sub>), 39.99 (C3), 43.33 (C2), 44.56 (C6), 44.57 (C7), 44.77 (C10), 46.33 (C4), 52.83 (C5), 55.83 (C1), 60.34 (C9), 211.47 (C8), 212.17 (C11)。

### 2.2.9 甲基五环[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-2,4-二硝基苯胺的合成(III<sub>a</sub>, R=CH<sub>3</sub>)

0.5 g 2,4-二硝基苯胺中加入 2 mL 浓硫酸, 溶解后加入 10 mL 95% 乙醇, 搅拌, 滴加 0.4 g 甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮的乙醇溶液, 室温反应 2 h 后过滤, 粗产品氯仿重结晶, m. p. 132 ~ 133 °C, 收率 77.6%。MS: *m/z*: 368。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3436, 2964, 2867, 1618, 1338。

### 2.2.10 甲基五环[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-胺的合成(IV<sub>b</sub>, R=CH<sub>3</sub>)

0.2 g 甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮溶于 10 mL 乙醇, 搅拌下滴加至 0.3 g 水合联氨中, 45 °C 反应 4 h 后过滤, 粗产品氯仿重结晶得白色固体, m. p. 215 ~ 217 °C, 收率 31.3%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3232, 2960, 2862, 1633, 1455, 1330。

### 2.2.11 甲基五环[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-苯胺的合成(V<sub>b</sub>, R=CH<sub>3</sub>)

0.5 g 苯胺溶于 10 mL 无水乙醇中, 搅拌, 滴加 0.4 g 甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷-8,11-二酮的乙醇溶液, 室温反应 4 h, 过滤, 粗产品氯仿重结晶得白色固体, m. p. 105 ~ 107 °C, 收率 51.3%。MS: *m/z*: 368 (M<sup>+</sup>), 261。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3429, 3052, 2952, 2864, 1602, 1502, 1258, 749, 693。

## 3 结果与讨论

研究了部分笼状烃衍生物的热分解行为, 并与五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷(PCUD)的热分解行为进行了对比, 选取了含硝基的衍生物五环[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-2,4-二硝基苯胺(III<sub>a</sub>)和不含硝基的五环[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-苯胺(V<sub>b</sub>)、甲基五环[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-苯胺(V<sub>a</sub>), 各化合物在不同压力下 DSC 曲线如图 1 所示。随着压力的增大, 笼状烃衍生物分解峰的峰值温度略有升高, 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-2,4-二硝基苯胺在 137 °C 处为熔化吸热峰, 258 °C 和 282 °C 处为分解放热峰。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-苯胺和甲基五环[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-苯胺的 DSC 曲线类似且都包含多个放热峰, 说明笼上的烷基

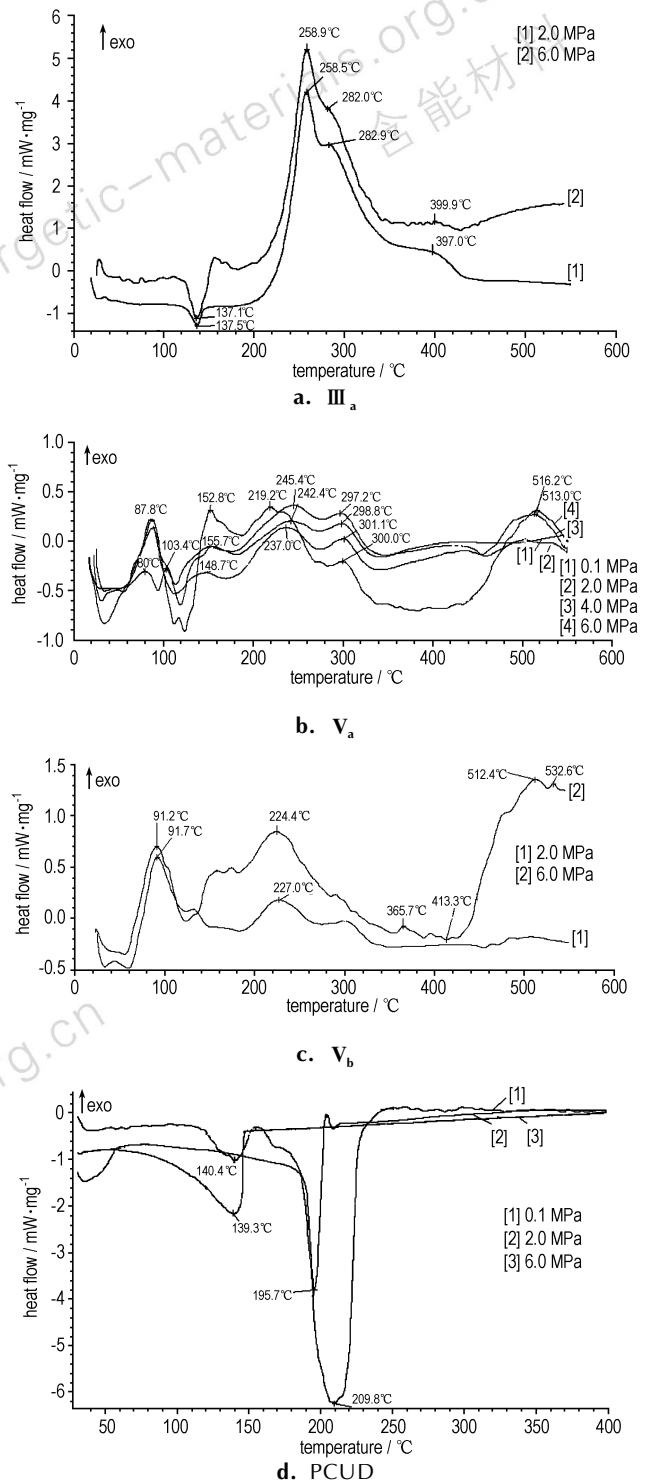


图 1 五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷及衍生物 III<sub>a</sub>, V<sub>a</sub>, V<sub>b</sub> 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane and derivatives III<sub>a</sub>, V<sub>a</sub> and V<sub>b</sub>

取代基对化合物热分解性能影响较小,两种化合物在高温下均为分步分解。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-2,4-二硝基苯胺中芳环上硝基的吸电子作用强,碳氮双键比五环[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-苯胺中的弱,分解步骤较少。

高张力笼状烃衍生物的热分解行为与高张力笼状烃具有明显差异,图1d中五环十一烷为吸热分解,且在加热下有明显的挥发过程,增大压力挥发过程受到明显抑制;笼状烃衍生物为放热分解,且未见挥发发现象,说明笼状烃分子中引入其它含杂原子基团改善了分子的挥发性能,且分子中引入吸电子基团后分解温度升高。

## 4 结论

(1) 分别以环戊二烯和甲基环戊二烯为原料,经过三步反应合成了五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷及甲基五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的胺、苯胺及2,4-二硝基苯胺。

(2) 热分析结果表明,高张力笼状烃胺类衍生物高温分步放热分解,且分解温度随压力增大略有升高。五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷与其胺类衍生物的热分析结果对比可以看出,高张力笼状烃结构中引

入取代基后,改善了笼状结构的挥发性,热分解反应由吸热分解改变为放热分解。

## 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 used as high density fuels [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 13-16.
- [2] Marchand A P. Synthesis and Chemistry of homocubanes, bishomocubanes, and trishomocubanes [J]. *Chemical Review*, 1989, 89(2): 1011-1036
- [3] 邱丽美,侯俊先,韦伟,等. 笼状碳氢化合物五环[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]十一烷的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2008, 66(7): 745-750.  
QIU Li-mei, HOU Jun-xian, WEI Wei, et al. Density Functional Theory Investigation on a Caged Compound-Pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane [J]. *Acta Chim Sinica*, 2008, 66(7): 745-750.
- [4] Martins F J C, Vujoen A M, Venter H J, et al. Synthesis of novel tetracyclo[6.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>]undecane and tetracyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>]dodecane derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(44): 14991
- [5] 敬林,李加荣,史大昕,等. 笼状碳氢燃料的研究进展[C]//中国化学会第五届全国化学推进剂会议,2011年9月,大连.  
JING Lin, LI Jia-rong, SHI Da-xin, et al. Development of Caged Hydrocarbon Fuels [C] // The 5th Chemical Propellant Conference of Chinese Chemical Society, September 2011, Dalian.

## Synthesis and Thermal Properties of Derivatives of High Density Caged Hydrocarbon

LI Chun-ying, DU Yong-mei, WANG Bo-zhou

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

**Abstract:** Derivatives of pentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane and methylpentacyclo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undecane were prepared from cyclopentadiene and methylcyclopentadiene by Diels-Alder reaction, [2+2] cycloaddition and carbonyl addition reaction with nitrogen-containing reagent. The products were characterized by MS, IR and <sup>1</sup>H NMR. The thermal decomposition properties of some compounds were studied by PDSC. Results show that the decomposition of derivatives of caged hydrocarbon is an exothermic process and the heat of decomposition increases with the pressure. The volatility of caged hydrocarbon was improved by derivatives. The results indicate that derivatives of caged hydrocarbon could be used as the components of new explosives or high energy fuels.

**Key words:** organic chemistry; synthesis; derivatives of caged hydrocarbon; hydrocarbon fuel

**CLC number:** TJ55; O624.6

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.004