

文章编号: 1006-9941(2017)08-0622-05

高张力笼状化合物四环庚烷的分子结构表征及热裂解

李艳玲, 冀克俭, 赵晓刚, 高岩立, 邓卫华, 周彤, 刘元俊, 邵鸿飞

(中国兵器工业集团第五三研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 四环庚烷是一种具有高张力笼状结构的液态燃料。采用气相色谱质谱联用仪、傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振波谱仪表征光敏异构化合成的四环庚烷分子结构, 采用热裂解-气相色谱质谱联用仪研究了四环庚烷 300 ~ 800 °C 的裂解产物, 结果表明合成的四环庚烷的分子结构和理论结构一致, 气相色谱归一化法测得纯度为 94%。四环庚烷在 400 °C 以下不发生裂解, 只有部分气化产物和其同分异构体; 500 ~ 650 °C 的裂解产物以环状烯烃为主; 随着温度的升高, 裂解产物由环状烯烃向苯类化合物转变, 高于 750 °C 时裂解产物转变成联苯及多环芳烃化合物。

关键词: 四环庚烷; 结构表征; 热裂解; 高张力笼状化合物

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.001

1 引言

近年来, 美国除了致力于已有高密度烃类燃料的改性及应用以外, 还研究了新的燃料体系, 其中高张力笼状烃类化合物是研究热点之一^[1]。这类化合物不仅具有较大的密度和较高的碳氢比, 同时由于具有立方体或四面体的结构, 这类结构有较高的张力能量, 从而使化合物具有较高的燃烧热值^[2-3]。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大的能量^[4-5]。

四环庚烷(QC)是一种具有高张力笼状结构和较大密度的液态烃^[6]。QC的分子包含有两个三元环、一个四元环、两个五元环。在三元环和四元环中, 键角为 59.9° ~ 90.0°, 比普通环状化合物键角 109.5° 小很多, 这种高张力的笼状结构, 使得 QC 的体积热值高于目前使用的任何一种碳氢燃料^[7]。

QC 基本无毒、稳定性好、可安全储运, 是一种比较有前景的液体推进剂。美国 Exciton 公司开发了一个基于均相光敏反应的连续反应器, 实现了吨级批量生产^[8]。我国对四环庚烷的研究目前还处于实验室小试阶段, 但是随着成本的下降, 批量生产成为可能, QC 有望成为未来新一代高密度液体燃料^[9]。

实验室合成 QC 后需要对其分子结构进行确证, 但目前还未有对 QC 的分子结构表征的系统研究。潘伦^[10]、邹吉军等^[11]对 QC 的燃烧性质进行了研究, 结果表明 QC-N₂O₄ 体系的体积脉冲比偏二甲肼-N₂O₄ 体系高 18.9%。美国代顿大学对 QC、JP-10 等几种高密度烃类燃料的热稳定性进行了研究, 结果表明 QC 在 200 ~ 300 °C 条件下异构化为降冰片, 在 300 °C 以上发生结构重排, 在更高的温度下发生分解^[12]。

基于此, 本研究表征了四环庚烷的分子结构, 并研究了其在 300 °C 以上的热裂解行为, 以完善四环庚烷的结构特征信息, 并研究该种燃料的热裂解性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

气相色谱质谱联用仪: 7890A-5975C 型, 美国 Agilent 公司; 双击式裂解器: PY-2020D 型, 日本路易公司; 傅里叶变换红外光谱仪: Spectrum 400 型, 美国 Perkin Elmer 公司; 核磁共振波谱仪: INOVA-300 型, 美国 Varian 公司。

2.2 试验条件

2.2.1 气相色谱质谱试验条件

色谱柱: HP-5MS, 60 m × 0.25 mm, 固定相膜厚 0.25 μm; 载气: 氦气, 流速 1.0 mL · min⁻¹; 柱温: 50 °C 保留 2 min, 10 °C · min⁻¹ 升至 280 °C, 保留 10 min; 进样口温度: 280 °C; 质谱条件: EI 源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四级杆温度:

收稿日期: 2016-11-13; 修回日期: 2017-01-19

基金项目: 总装技术基础项目

作者简介: 李艳玲(1980-), 女, 副研究员, 从事国防化学计量和理化检测。e-mail: ly10531@163.com

150 °C; 气质接口温度: 280 °C; 全扫描模式, 质量扫描范围: 15 ~ 500 u; 谱库版本: NIST 2008。液体样品直接进样或裂解进样; 分流比: 50 : 1。

2.2.2 傅里叶变换红外光谱测试条件

仪器的分辨率为 4 cm^{-1} , 波数范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 液体样品直接分析。

2.2.3 核磁共振波谱测试条件

用氘代氯仿 (CDCl_3) 溶解样品, 以四甲基硅烷的化学位移为零点进行校正, 氢谱收谱时间为 20 s, 碳谱收谱时间为 2 h。

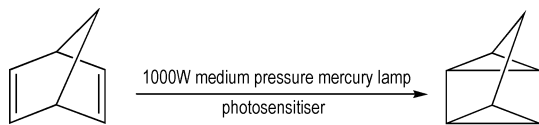
2.2.4 热裂解气质测试条件

裂解温度: $300 \sim 800 \text{ °C}$ 之间共 9 个温度点, 每个温度下样品裂解时间为 8 s。裂解产物随载气进入气相色谱仪, 色谱质谱条件同 2.2.1。

3 结果与讨论

3.1 气相色谱质谱分析

四环庚烷的合成路线参见文献 [13], 其路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic process of QC^[13]

具体过程为: 将降冰片二烯和光敏剂(四乙基米氏酮)混合置于内照式石英反应器中, 中压汞灯(1000 W)作为光源, 室温下持续搅拌 16 h, 得到四环庚烷和光敏剂的混合物, 将混合物转移至旋转蒸发器中, 蒸馏得到四环庚烷产品。产品中残存杂质主要是未转化的原材料降冰片二烯^[13]。

四环庚烷的总离子流图及质谱图分别见图 1 和图 2。

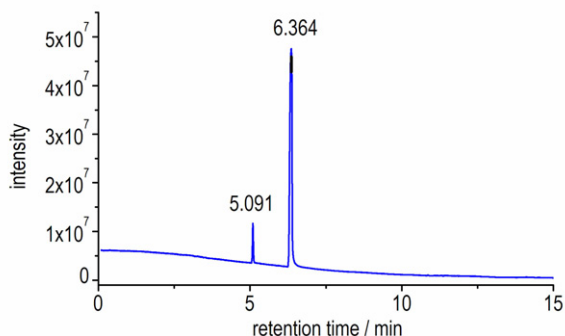


图 1 四环庚烷的总离子流图

Fig. 1 GC-MS TIC of QC

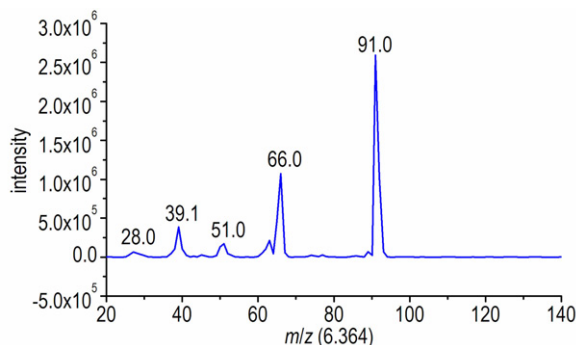
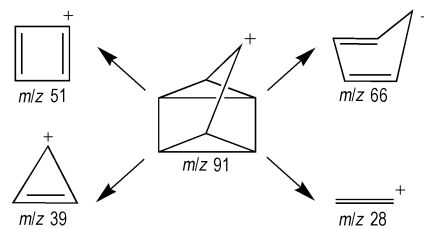


图 2 四环庚烷的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of QC

从图 1 可以看出, 色谱分离出了两种组分, 对比质谱图发现两种组分的质谱图几乎完全相同, 只是保留时间有差异, 因此判断两种组分互为同分异构体。由 QC 的合成方法可知, QC 中共存杂质可能是降冰片二烯^[13], 二者互为同分异构体, 分子式 C_7H_8 。降冰片二烯的沸点 89 °C , 四环庚烷的沸点为 108.1 °C , 因此可以推断, 气相色谱图上先流出 (5.091 min) 的是低沸点的降冰片二烯, 后流出 (6.364 min) 的是高沸点的四环庚烷, 色谱峰面积归一法得到四环庚烷纯度为 94%。

从图 2 可以看出, m/z 91 是四环庚烷的分子离子峰, m/z 66 为碎片离子环戊二烯。四环庚烷可能的断裂途径见 Scheme 2。



Scheme 2 Fracture of QC in mass spectrometry

3.2 傅里叶变换红外光谱分析

样品的红外光谱如图 3 所示。

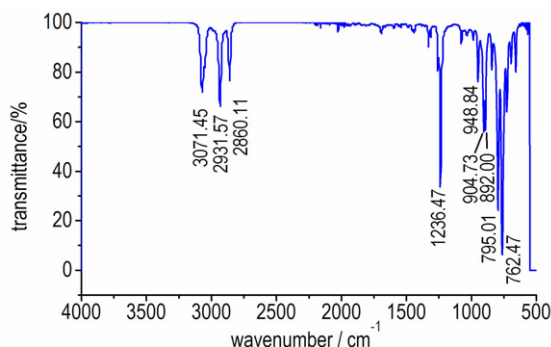


图 3 四环庚烷的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of QC

从图 3 可知, 由于环张力的影响, 环状化合物的吸收频率比同类链状化合物的吸收频率高; 环状化合物随环张力的增加, 环外双键振动频率增加, 环内双键振动频率降低。

3.3 核磁共振波谱分析

样品的核磁共振氢谱和碳谱见图 4 和图 5。从图 4 可以看出, QC 分子中存在三种氢原子, 分别为:

^1H NMR, $\delta 2.02$, 多重峰, 质子数为 2, 与 QC 分子中 $1^\#$ H 对应; $\delta 1.36$, 多重峰, 质子数为 2, 与 QC 分子中 $2^\#$ H 对应; $\delta 1.49$, 双二重峰, 质子数为 4, 与 QC 中 $3^\#$ H 对应。从图 5 可以看出, QC 分子含有三种碳原子, 化学位移分别为: ^{13}C NMR, $\delta 31.85$ ($1^\#\text{C}$), $\delta 22.87$ ($2^\#\text{C}$) 和 $\delta 14.62$ ($3^\#\text{C}$)。由此可知, 待测化合物结构与 QC 理论结构完全一致。

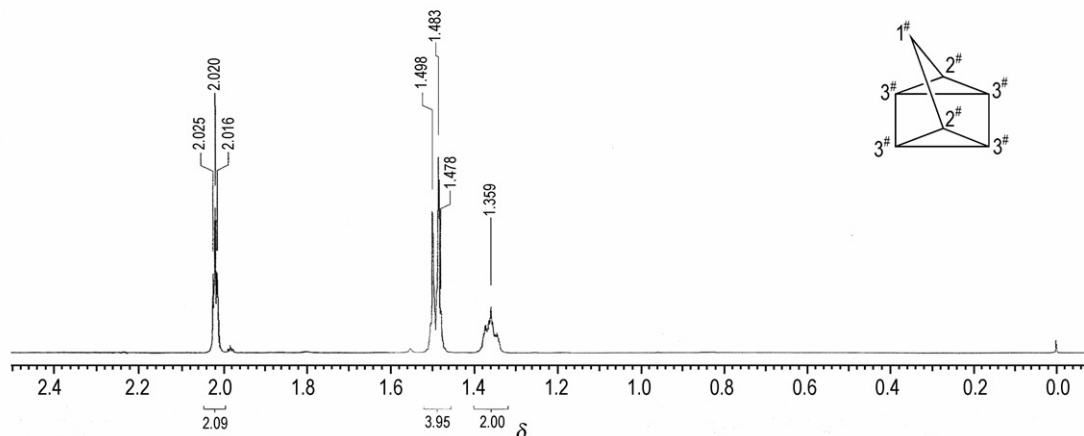


图 4 四环庚烷的核磁共振氢谱

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of QC

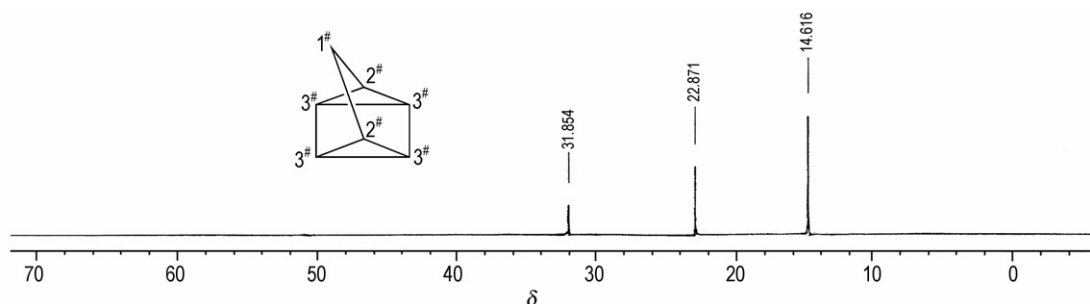


图 5 四环庚烷的核磁共振碳谱

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of QC

3.4 热裂解气质分析

用裂解器控制软件设定裂解池温度, 待温度恒定后, 取一定量的四环庚烷于进样杯中, 置于裂解器进样装置内; 等色谱就绪后, 设备发出裂解器和色谱已经同步的信号, 点击“开始”同时落下样品杯, 裂解产物经气相色谱质谱联用仪分离检测。试验研究了 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ 内 9 个温度下四环庚烷的裂解产物。不同温度下裂解产物的总离子流图见图 6。

根据气相色谱图中的每个主要组分的质谱图, 用 NIST08 质谱库检索, 得到产物的结构信息, 归纳见表 1。从图 6 可以看出, 四环庚烷在 400°C 以下没有发生裂解, 只有四环庚烷与其同分异构体降冰片二烯

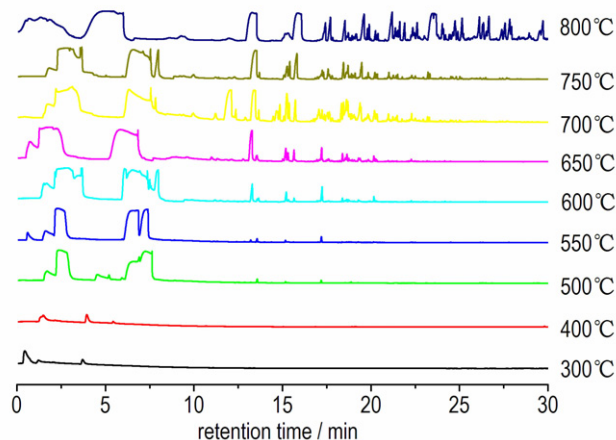




























图 6 四环庚烷在不同温度下裂解产物的总离子流图

Fig. 6 TIC of pyrolysis products at different temperature of QC

被检测到;在 500 ~ 650 °C 之间主要裂解产物是环戊二烯及其他环状烯烃;在 650 ~ 750 °C 之间的主要裂解产物除了环状烯烃外,出现了多元环烯烃及苯、甲苯等苯系物,裂解温度升高时,出现了芳烃和环烃结合的组分;750 °C 以上裂解产物中出现了更多的苯系物及联苯、多环芳烃等,这是裂解产物再反应生成更稳定化合物的结果。

表 1 四环庚烷的裂解产物

Table 1 Pyrolysis products of QC

| No. | name | CAS No. | structure |
|-----|--|-------------|---|
| 1 | 2,5-norbornadiene | 000121-46-0 |  |
| 2 | 1,3-cyclopentadiene | 000542-92-7 |  |
| 3 | 1,3,5-cycloheptatriene | 000544-25-2 |  |
| 4 | spiro[2.4]hepta-4,6-diene | 000765-46-8 |  |
| 5 | spiro[3.3]hepta-1,5-diene | 022635-78-5 |  |
| 6 | 4,7-methano-1H-indene, octahydro- | 006004-38-2 |  |
| 7 | tetracyclo [5.3.0.0<2,6>.0<3,10>] deca-4,8-diene | 034324-40-8 |  |
| 8 | benzene, 2,5-cyclohexadien-1-yl- | 004794-05-2 |  |
| 9 | toluene | 000108-88-3 |  |
| 10 | indene | 000095-13-6 |  |
| 11 | biphenyl | 000092-52-4 |  |
| 12 | bibenzyl | 000103-29-7 |  |
| 13 | 2-phenyl-1,3-cyclohexadiene | 015619-34-8 |  |
| 14 | naphthalene | 000091-20-3 |  |
| 15 | naphthalene, 2-methyl- | 000091-57-6 |  |
| 16 | naphthalene, 2-(1-methylethenyl)- | 003710-23-4 |  |
| 17 | fluorene | 000086-73-7 |  |
| 18 | 9H-fluorene, 2-methyl- | 001430-97-3 |  |
| 19 | 9H-fluorene, 9-methylene- | 004425-82-5 |  |
| 20 | 2-phenylnaphthalene | 035465-71-5 |  |
| 21 | fluoranthene | 000206-44-0 |  |
| 22 | pyrene | 000129-00-0 |  |
| 23 | 11H-benzo[a]fluorene | 000238-84-6 |  |
| 24 | fluoranthene, 2-methyl- | 033543-31-6 |  |
| 25 | benzanthrene | 000199-94-0 |  |
| 26 | triphenylene | 000217-59-4 |  |

4 结 论

(1) 对四环庚烷的分子结构进行了表征,其结果显示光敏异构化制备的四环庚烷的结构与理论结构式是一致的,用气相色谱归一法得到其纯度为 94%。

(2) QC 在 300 °C 裂解产物是异构化产物,在 400 °C 以下没有裂解碎片,500 ~ 650 °C 之间主要裂解产物为环状烯烃,650 °C 以上环状烯烃转变为稳定的苯、甲苯等,随着温度的升高,裂解产物发生再反应,高于 750 °C 时生成大量联苯和多环芳烃化合物。

致谢:本研究得到了天津大学先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室邹吉军教授及其团队的大力支持!

参考文献:

- [1] 焦燕,冯丽丽,朱岳峰. 美国军用喷气燃料发展综述[J]. 火箭推进, 2008, 34(1): 30-35.
JIAO Yan, FENG Li-li, ZHU Yue-feng. Review of American military jet fuels development[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2008, 34(1): 30-35.
- [2] 熊中强,米镇涛,张香文,等. 高密度烃类燃料研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2): 359-366.
XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. Development of synthesized high-density hydrocarbon fuels[J]. *Chinese Journal of Progress in Chemistry*, 2005, 17(2): 359-366.
- [3] 王贞,卫豪,贺芳,等. 高密度合成烃类燃料研究进展[J]. 导弹与航天运载技术, 2011, (3): 41-46.
WANG Zhen, WEI Hao, HE Fang, et al. Development of high-density synthesized hydrocarbon fuel[J]. *Chinese Journal of Missiles and Space Vehicles*, 2011, (3): 41-46.
- [4] 熊中强. 高密度液体燃料四氢三环戊二烯的合成与性能研究[D]. 天津:天津大学, 2005.
XIONG Zhong-qiang. Synthesis of high density liquid fuel-tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD) and research on its property [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.
- [5] 杜咏梅,李春迎,杨建明,等. 高密度烃燃料四环[7.4.0.0^{2,7}.1^{3,6}]十四烷的合成及性能[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 399-403.
DU Yong-mei, LI Chun-ying, YANG Jian-ming, et al. Synthesis and properties of tetracyclo[7.4.0.0^{2,7}.1^{3,6}] tetradecane as a high density hydrocarbon fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 399-403.
- [6] 王文涛,丛昱,王晓东,等. 四环庚烷的合成[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 141-143.
WANG Wen-tao, CONG Yu, WANG Xiao-dong, et al. Synthesis of quadricyclane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 141-143.
- [7] Jijun Zou, Yi Liu, Lun Pan, Li Wang, et al. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM[J]. *Applied Catalysis B*, 2010, 95: 439-445.
- [8] 刘芳,王莅,张香文. 降冰片二烯光敏异构化反应的工艺研究

- [J]. 化学反应工程与工艺, 2006, 22(6): 560–564.
- LIU Fang, WANG Li, ZHANG Xiang-wen. Study on isomerization of norbornadiene by photosensitizer[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2006, 22(6): 560–564.
- [9] 张香文, 米镇涛, 李家玲. 巡航导弹用高密度烃类燃料[J]. 炸药药学报, 1999, 22(4): 15–20.
- ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao, LI Jia-ling, et al. High density hydrocarbon fuels for cruise missile[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(4): 15–20.
- [10] Lun Pan, Feng Ren, Peng Hao. A solar-energy-derived strained hydrocarbon as an energetic hypergolic fuel[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, (4): 50998–51001.
- [11] 邹吉军, 郭成, 张香文. 航天推进剂用高密度液体碳氢燃料: 合成与应用[J]. 推进技术, 2014, 35(10): 1419–1423.
- 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): 1419–1423.
- [12] Striebich R C, Lawrence J. Thermal decomposition of high-energy density materials at high pressure and temperature[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003, (70): 339–352.
- [13] 潘伦, 鄂秀天凤, 邹吉军, 等. 四环庚烷的制备及自燃性[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 959–963.
- PAN Lun, E XIU Tian-feng, ZOU Ji-jun, et al. Study on synthesis of quadricyclane and its hypergolic property[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 959–963.

Molecular Structure Characterization and Pyrolysis of High Strain and Caged Structure Compound-Quadricyclane

LI Yan-ling, JI Ke-jian, ZHAO Xiao-gang, GAO Yan-li, DENG Wei-hua, ZHOU Tong, LIU Yuan-jun, SHAO Hong-fei

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

Abstract: Quadricyclane is a liquid fuel with high strain caged structure. The gas chromatography mass spectrometer, fourier transform infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectrometer were used to characterize the molecular structure of quadricyclane, which was synthesized by photoisomerization. The pyrolysis products of quadricyclane at 300–800 °C were analyzed by pyrolysis gas chromatography mass spectrometer. Results show that the molecular structure of the synthesized quadricyclane is consistent with theoretical structure. The purity of quadricyclane is 94%, calculated by gas chromatography normalization. Some gasification products and their isomers are founded when the temperature is below 400 °C. When the temperature is 500–650 °C, the pyrolysis products are mostly cyclic olefins. With the increase of temperature, the pyrolysis products turn from cyclic olefins to benzene homologues. When the temperature is above 750 °C, the pyrolysis products change to biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds.

Key words: quadricyclane; structure characterization; pyrolysis; high strain caged compound

CLC number: Tj55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.001