

桥式与挂式四氢双环戊二烯的光谱学研究

胡 银, 王民昌, 潘 清, 宁艳利, 康 莹, 王 明, 栾洁玉, 陈智群

西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065

摘 要 桥式四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)与挂式四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)均是以环戊二烯为初始反应原料催化加氢的产物,二者互为杂质、互为空间异构体。随着两种材料在航天、航空等领域的普遍应用,研究其质量评价方法势在必行。光谱技术是研究材料品质的重要手段,开发一种基于光谱学的endo-THDCPD与exo-THDCPD识别方法,有利于提高产品质量的检测效率,对产品生产和质量控制也具有重要意义。本研究采用核磁共振波谱(NMR)、质谱(MS)、红外光谱(IR)、拉曼光谱(Raman)和太赫兹光谱(THz)技术在室温下对endo-THDCPD与exo-THDCPD进行分析与表征,结果显示:endo-THDCPD与exo-THDCPD除MS行为基本一致外,在其余四种光谱中都表现出明显的差异。¹³C NMR谱中,二者在C-1/3, C-5/6, C-7/8和C-10的化学位移(δ)差异较大, δ_{C-10} 相差最大达10 ppm。¹H NMR谱中,二者较易区分4个—CH—,即:H-2/4, H-5/6。exo-THDCPD中 $\delta_{H-5/6}$ 小于 $\delta_{H-2/4}$,而endo-THDCPD中反之。THz中,endo-THDCPD在0.24, 0.59, 1.06和1.71 THz处有特征峰,而exo-THDCPD在1.41, 1.76和2.41 THz处有特征峰。该结果为产品的质量分析提供了基础数据,同时,也为空间异构体的NMR, IR, Raman和THz研究提供了依据。

关键词 桥式四氢双环戊二烯;挂式四氢双环戊二烯;核磁共振波谱;质谱;红外光谱;拉曼光谱;太赫兹光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3161-06

引 言

桥式四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)与挂式四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)互为空间异构体,由于空间化学结构的差异,其物化性能不同。endo-THDCPD常温下为膏状,其密度为 $0.956 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、热值为 $42.9 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $44.9 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,冰点 $75 \text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $189 \text{ }^\circ\text{C}$;exo-THDCPD常温下为液体,其密度为 $0.933 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、热值为 41.7 或 $44.7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,沸点 $185 \text{ }^\circ\text{C}$,冰点 $-79 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[1-4]。endo-THDCPD热值较exo-THDCPD稍高,可作为燃料添加剂,exo-THDCPD既可单独作为燃料又可作为其他高黏度燃料的稀释剂,是一种性能优良的液体燃料^[5]。与炼制石油燃料相比,endo-THDCPD和exo-THDCPD的密度和燃烧热均提高了10%,可使飞行器航程增加10%以上。针对两种材料的应用需求,目前在合成用催化剂制备及评价^[6-8]、热稳定性研究^[9-10]、色谱-质谱行为^[11]方面均有研究报道。

随着这两种材料在航天、航空等领域的普遍应用,研究

其质量评价方法势在必行。结构参数表征的越全面,对质量分析提供的信息就越丰富。光谱技术是研究材料品质的重要手段,核磁、红外与拉曼光谱、质谱数据是识别材料的“指纹”数据,近十几年来,随着光子学技术和材料科学技术的发展,太赫兹光谱(THz)(分子指纹谱)也作为识别材料的基础数据。endo-THDCPD与exo-THDCPD空间化学结构的差异,也表现在光谱特征的不同,因此,获得光谱信息将为其现场快速甄别、品质筛查提供基础数据。然而,目前尚无其光谱研究的相关报道。本研究探讨了endo-THDCPD与exo-THDCPD的核磁、红外与拉曼光谱、质谱、太赫兹光谱,分析了其光谱差异与结构的相关性,可作为质量分析的基础数据。

1 实验部分

1.1 样品

endo-THDCPD,由双环戊二烯催化加氢制备,结构式和反应式分别见图1、图2,西安近代化学研究所研制,纯度>

收稿日期:2019-09-10,修订日期:2020-01-16

基金项目:国防技术基础项目(J092011C002)资助

作者简介:胡 银,1984年生,西安近代化学研究所副研究员 e-mail: huyin618@163.com

99.5%。

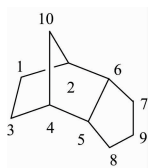


图 1 endo-THDCPD 化学结构

Fig. 1 Chemical structure of endo-THDCPD

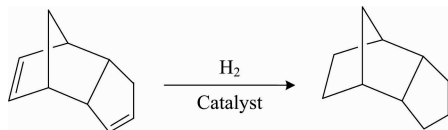


图 2 endo-THDCPD 制备反应式

Fig. 2 Preparation reaction of endo-THDCPD

exo-THDCPD, 由 endo-THDCPD 异构化制备。结构式和反应式分别见图 3 和图 4, 西安近代化学研究所研制, 纯度 >99.5%。

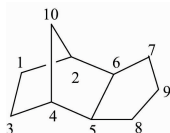


图 3 exo-THDCPD 化学结构

Fig. 3 Chemical structure of exo-THDCPD

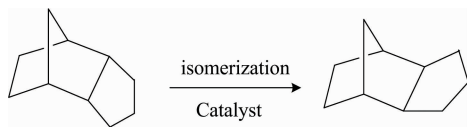


图 4 exo-THDCPD 制备反应式

Fig. 4 Preparation reaction of exo-THDCPD

1.2 样品表征

光谱分析采用 AV III HD 800 型超导核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司): ^1H NMR 频率为 800.30 MHz, ^{13}C NMR 的频率为 201.26 MHz, 溶剂: 氘代氯仿; Nexus 870 型红外光谱仪(美国 Thermo-Fisher 公司): 分辨率 4 cm^{-1} , 32 次扫描; Invia 型拉曼光谱仪(英国雷尼绍公司): 785 nm 激光器, 10 次扫描, 光谱分辨率 1 cm^{-1} ; QP-2010 型质谱仪(日本岛津公司): 离子源温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 电子轰击能量 70 eV, 扫描范围(20~800) amu; 6365A 型太赫兹时域光谱仪(国防科技工业光电子一级计量站)。

2 结果与讨论

2.1 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 NMR 波谱研究

endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 均为三个五元环“拼接”组成, 其分子量为 136, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 。特殊的“桥式”与“挂式”立体分子结构, 形成 $-\text{CH}_2-$ 或一个五元环的空间化

学环境的差异, 表现在其 NMR 波谱的差异。如: C 和 H 上的电子云密度差异显示在相应的 ^{13}C NMR(饱和 C 的化学位移为: 20~50 ppm)或 ^1H NMR(脂肪族 H 的化学位移: 1~2.5 ppm)化学位移差异。借助二维波谱技术, endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 NMR 波谱归属数据见表 1、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 图谱见图 5—图 8。

表 1 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 NMR 波谱数据

Table 1 NMR spectrum data of endo-THDCPD and exo-THDCPD

No.	endo-THDCPD		exo-THDCPD		归属
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	
1	23.07	1.42, 1.27	28.76	1.45, 1.05	CH_2
2	41.57	2.08	40.65	1.93	CH
3	23.07	1.42, 1.27	28.76	1.45*, 1.05*	CH_2
4	41.57	2.08	40.65	1.93	CH
5	45.49	2.34	48.18	1.75	CH
6	45.49	2.34	48.18	1.75	CH
7	26.98	1.49, 1.43	32.42	1.82, 1.90	CH_2
8	26.98	1.49, 1.43	32.42	1.82, 1.90	CH_2
9	28.74	1.60	27.25	1.59, 1.13	CH_2
10	43.28	1.50, 1.37	32.07	1.31, 0.88	CH_2

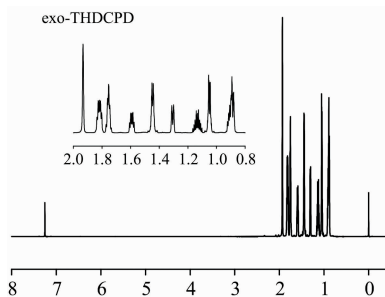


图 5 exo-THDCPD 的 ^1H NMR 图谱

Fig. 5 The ^1H NMR spectrum of exo-THDCPD

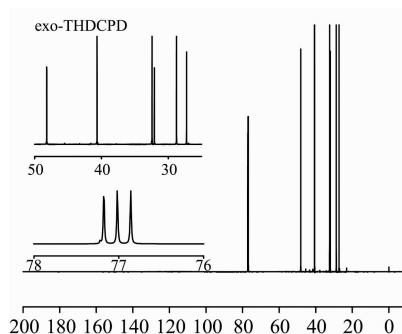


图 6 exo-THDCPD 的 ^{13}C NMR 图谱

Fig. 6 The ^{13}C NMR spectrum of exo-THDCPD

由表 1 可见: ^{13}C NMR 上, 二者在 C-1/3, C-5/6, C-7/8 和 C-10 的化学位移差异较大, 如: endo-THDCPD 上 C-10 的空间位阻较 exo-THDCPD 的小, 电子云密集引起化学位移较小, 因此, exo-THDCPD 中 C-10 比 endo-THDCPD 的化学

位移低 10 ppm。 ^1H NMR 上二者较易区分 4 个 $-\text{CH}-$ ，即：H-2/4，H-5/6，exo-THDCPD 的 H-5/6 电子云较 H-2/4 密度大，从而引起屏蔽，H-5/6 化学位移小于 H-2/4，endo-THDCPD 反之。另外，由于 ^1H NMR 谱峰较多且较为拥挤， $-\text{CH}_2-$ 上的 H 均为不等价，产生复杂的耦合谱图。

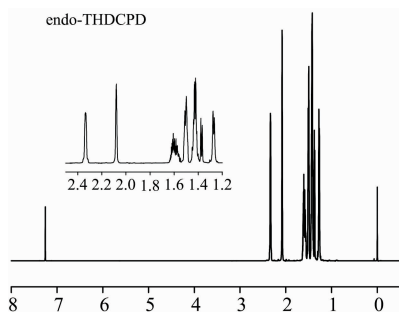


图 7 endo-THDCPD 的 ^1H NMR 图谱

Fig. 7 The ^1H NMR spectrum of endo-THDCPD

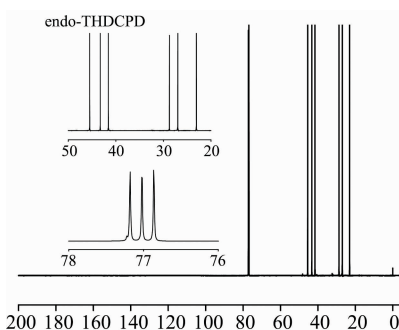


图 8 endo-THDCPD 的 ^{13}C NMR 图谱

Fig. 8 The ^{13}C NMR spectrum of endo-THDCPD

2.2 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 MS 研究

在电子轰击 (EI) 下，有机化合物的分子空间构型差异大时，因分子离子化过程不同或离子化途径的侧重不同，其质谱图有差异。由于 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 立体异构差异小，在 EI 源轰击下的环碎裂行为接近，二者的 MS 行为基本一致，如图 9 所示。endo-THDCPD 的微分热重 (DTG) 峰温为 97.7 $^{\circ}\text{C}$ ，104 $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失接近 0。exo-THDCPD 的 DTG 峰温为 96 $^{\circ}\text{C}$ ，103 $^{\circ}\text{C}$ 质量损失接近 0，热重分析 (TG) 表明 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 热稳定性接近，同时也验证了二者的质谱裂解行为接近。

endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 质谱图中质量数最高的峰 m/z 136 为分子离子峰，由于环的存在，分子离子峰、碎

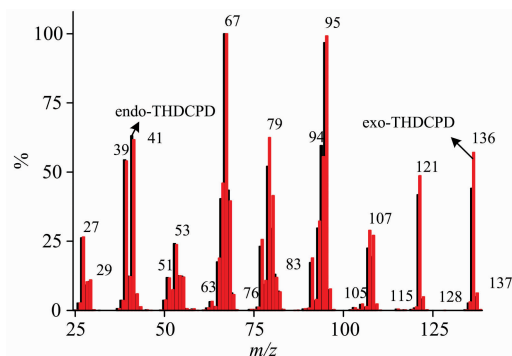


图 9 endo-THDCPD 和 exo-THDCPD 的 MS 谱图对比

Fig. 9 Comparison of MS spectrometry between endo-THDCPD and exo-THDCPD

片峰的强度较直链烷烃增加，也说明其稳定性优于直链烷烃；谱图中主要的最强峰均衡分布，高质量区的分子离子峰很强，较高质量区出现的不饱和碳氢碎片峰，从 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ($m/z \approx 41, 55, 69, 83, \dots$) 移向 $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ ($m/z \approx 39, 53, 67, 81, 95, \dots$) 和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}$ ($m/z \approx 51, 65, 79, 93, \dots$)，在低质量区出现的最强峰比在高质量区出现的最强峰有较低的不饱和度，是多环脂肪烃质谱特征。碎片峰 m/z 121, 107, 95, 79 和 67 分别为环的支链处断开的碎化特征，给出 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ，伴随失去 H，具有较强的峰，这些离子碎片与分子离子峰 m/z 136 相差 15, 29, 41, 57 和 69，为失去 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 合理中性物特征。较强基峰 m/z 67, m/z 95 是 C—C 键断裂形成 C_5 和 C_7 碎片稳定性较高。

2.3 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 IR 与 Raman 光谱研究

材料的 IR 光谱行为表现在受红外光照射后，产生的分子振动吸收；材料的 Raman 行为表现在对光的散射即产生与入射光波长不同的非弹性散射光，材料的 IR 吸收峰与 Raman 散射位移峰值相同，强度互补。二者的 IR 与 Raman 光谱数据对比见表 2、图谱见图 10 和图 11。endo-THDCPD 和 exo-THDCPD 五元环的烃类特征较直链烷烃特征 (2 900, 1 470, 1 380 和 720 cm^{-1}) 差异较小，IR 与 Raman 光谱在相同光谱区具有互补行为。五元环上的 $-\text{CH}_2-$ 环张力更多地使弯曲振动较直链烷烃 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收在 1 380 cm^{-1} 移动至低频，如 endo-THDCPD 在 1 331, 1 303 和 1 285 cm^{-1} ；exo-THDCPD 的 1 331, 1 309 和 1 297 cm^{-1} 。 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动吸收在 1 470 cm^{-1} 也稍有变化，如：endo-THDCPD 在 1 483, 1 466 和 1 454 cm^{-1} ；exo-THDCPD 的 1 468 和 1 455 cm^{-1} 。

表 2 endo-THDCPD, exo-THDCPD 的 IR 与 Raman 光谱数据

Table 2 IR and Raman spectrum data of endo-THDCPD and exo-THDCPD

名称	$-\text{CH}_2$ 伸缩振动 ($\gamma\text{-CH}_2/\text{cm}^{-1}$)	$-\text{CH}_2$ 弯曲振动 ($\delta\text{-CH}_2/\text{cm}^{-1}$)
endo-THDCPD	2 947, 2 873	1 483, 1 466, 1 454, 1 331, 1 303, 1 285, 745, 701
exo-THDCPD	2 946, 2 866	1 468, 1 455, 1 331, 1 309, 1 297, 746, 733

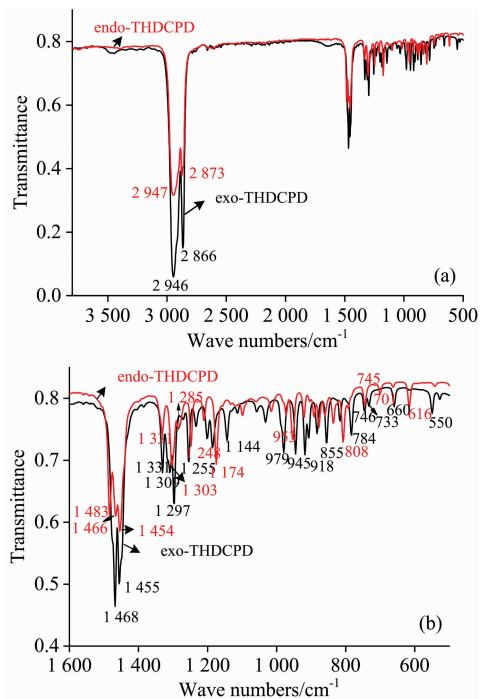


图 10 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的红外谱图对比 (a) 及局部放大图 (b)

Fig. 10 Comparison of infrared spectrum (a) and its partial enlargement (b) between endo-THDCPD and exo-THDCPD

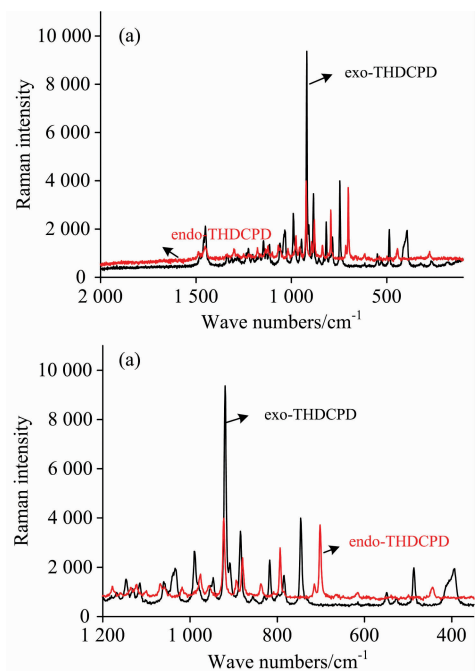


图 11 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 Raman 谱图对比 (a) 及局部放大图 (b)

Fig. 11 Comparison of Raman spectrum (a) and its partial enlargement (b) between endo-THDCPD and exo-THDCPD

2.4 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的 THz 光谱研究

物质的太赫兹光谱包含着丰富的分子结构信息。THz 分析是红外向微波波段应用的延伸, 多种有机物在此波段存在特征吸收峰, 特别是分子的弱相互作用、分子骨架振动、偶极子的转动和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动所对应的吸收频率都位于 THz 波段。每一种物质在该波段透射—吸收光谱的位置、强度和形状均不相同。因此太赫兹光谱能反映分子种类和结构的细微变化, 使得它们具有类似指纹一样的唯一特点, 所以太赫兹光谱也称为分子指纹谱。

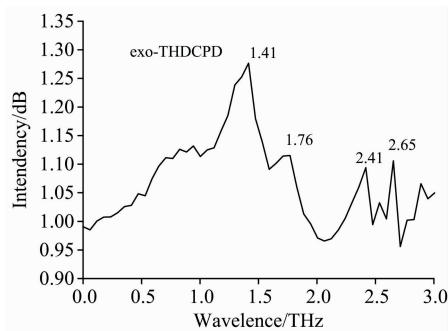


图 12 exo-THDCPD 的太赫兹光谱
Fig. 12 The THz spectrum of exo-THDCPD

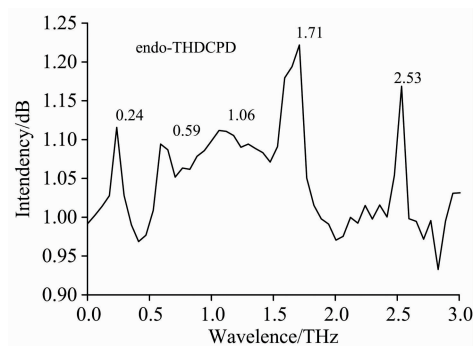


图 13 endo-THDCPD 的太赫兹光谱
Fig. 13 The THz spectrum of endo-THDCPD

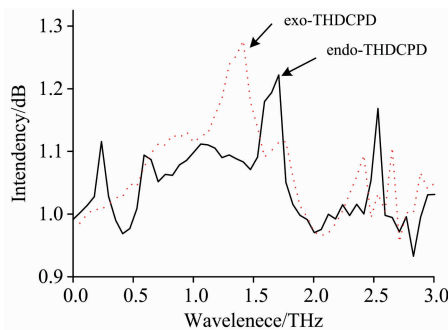


图 14 endo-THDCPD 与 exo-THDCPD 的太赫兹光谱对比
Fig. 14 Comparison of THz spectrum between endo-THDCPD and exo-THDCPD

实验中, 太赫兹时域光谱系统测试的有效范围约为 0~3 THz, exo-THDCPD 与 endo-THDCPD 的实测谱图分别见图

12 和图 13, 各实验重复操作, 在不同时间重新压药测试, 实验条件(温度、湿度等)基本一致, 测试的结果具有较好的重复性。由图 12 可知, *exo*-THDCPD 在 1.41, 1.76, 2.41 和 2.65 Hz 处的特征吸收峰在太赫兹时域光谱中可以明显观察到, 由图 13 可知, *endo*-THDCPD 在 0.24, 0.59, 1.06, 1.71 和 2.53 THz 处的特征吸收峰在太赫兹时域光谱中可以明显观察到。从而表明: *endo*-THDCPD 和 *exo*-THDCPD 的 THz 光谱的显著区别在 0~2.7 THz 处的峰, 见图 14。

3 结 论

基于 *endo*-THDCPD 与 *exo*-THDCPD 分子空间结构的差异, 研究了两种物质各自的 NMR, MS, IR 与 Raman,

THz 光谱。

(1) 由于两类分子的空间异构差异表现在电子轰击时碎裂途径接近, EI 离子源下的 MS 行为基本一致。

(2) 二者的 NMR 谱图差异主要表现在¹³C NMR 化学位移相差较大, 最大相差 10 ppm; ¹H NMR 较易区分 4 个—CH—, *exo*-THDCPD 的 H-5/6 化学位移小于 H-2/4, *endo*-THDCPD 反之。IR 与 Raman, THz 光谱也表现在环振动的显著差异。IR 与 Raman 中, 二者的光谱差异主要是吸收峰峰位的移动和峰强的改变; THz 中, *endo*-THDCPD 在 0.24, 0.59, 1.06, 1.71, 2.53 THz 处有特征峰, 而 *exo*-THDCPD 在 1.41, 1.76, 2.41, 2.65 THz 处有特征峰。实验结果充分说明光谱技术在 *endo*-THDCPD 与 *exo*-THDCPD 质量检测方面具有极大的应用价值。

References

- [1] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. *Energy Fuels*, 1999, 13(3): 641.
- [2] QI Li-li, JI Min, WANG Xin-kui, et al(齐丽莉, 纪敏, 王新葵, 等). *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 2010, 31(4): 383.
- [3] HE Fei, DU Yong-mei, LI Chun-ying, et al(何飞, 杜咏梅, 李春迎, 等). *Industrial Catalysis(工业催化)*, 2012, 20(7): 68.
- [4] CHEN Hua-xiang, LI Jia-rong, LI Han-sheng, et al(陈华祥, 李加荣, 黎汉生, 等). *Chinese Journal of Energetic Materials(含能材料)*, 2015, 23(10): 64.
- [5] DING Ning, ZHAO Hui-ji, LI Meng-jie, et al(丁宁, 赵会吉, 李孟杰, 等). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2014, 43(12): 1457.
- [6] Wang Wei, Chen Jiangang, Song Liping, et al. *Energy Fuels*, 2013, 27(11): 6339.
- [7] Tamizhdurai P, Ramesh A, Santhana Krishnan P, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 290: 109678.
- [8] Khan Nizamuddin, Abhyankar A C, Nandi Tandra. et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(12): 7982.
- [9] LI Chun-ying, XU Qiang, HE Fei, et al(李春迎, 徐强, 何飞, 等). *Chinese Journal of Explosives & Propellants(火炸药学报)*, 2013, 36(5): 82.
- [10] SU Xiao-hui, HOU Hong-mei, LI Gang, et al(苏小辉, 侯红梅, 厉刚, 等). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*. 2009, 67(7): 587.
- [11] LI Yan-ling, JI Ke-jian, LIU Yuan-jun, et al(李艳玲, 冀克俭, 刘元俊, 等). *Chinese Journal of Energetic Materials(含能材料)*, 2015, 23(8): 776.

Spectroscopic Analysis of Endo and Exo-Tetrahydrocyclopentadiene

HU Yin, WANG Min-chang, PAN Qing, NING Yan-li, KANG Ying, WANG Ming, LUAN Jie-yu, CHEN Zhi-qun
Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China

Abstract Endo-tetrahydrocyclopentadiene (*endo*-THDCPD) and *exo*-tetrahydrocyclopentadiene (*exo*-THDCPD) are the products of catalytic hydrogenation with cyclopentadiene as the initial reaction of raw material, which are impurities and space isomers. With the widespread application of these two materials in aerospace, aviation and other fields, it is imperative to study its quality evaluation method. The spectral technique is an important means to study the material quality, and a kind of optical-spectroscopy-based *endo*-THDCPD and *exo*-THDCPD identification method is developed to improve the detection efficiency of product quality, and it is of great significance to the production and quality control of the respective products. The absorption spectra of *endo*-THDCPD and *exo*-THDCPD were measured with NMR, MS, IR, Raman and terahertz spectroscopy (THz) technique at room temperature. The results showed that there were distinct differences of *endo*-THDCPD and *exo*-THDCPD in the rest spectra, except that the mass spectrum behavior was basically the same. The difference of the chemical shift of C-1/3, C-5/6, C-7/8 and C-10 is relatively large, and the maximum difference is 10 ppm. It is easy to distinguish the four group of —CH—, they are H-2/4, H-5/6. And the chemical shift of H-5/6 in *exo*-THDCPD is smaller than that of H-2/4, and the *endo*-THDCPD is vice versa. The IR spectra and Raman spectra of *endo*-THDCPD and *exo*-THDCPD had shown differences both in the frequencies of the vibrational bands and in the relative band intensities. Absorption peaks observing in the terahertz spectra

of endo-THDCPD were at 0.24, 0.59, 1.06, 1.71 and 2.53 THz and exo-THDCPD were at 1.41, 1.76, 2.41 and 2.65 THz. It is found that there were more differences in THz. The results can provide basic data for product quality analysis, and also provide experimental references for the application of NMR, IR, Raman and THz to detect spatial isomers.

Keywords Endo-tetrahydrodicyclopentadiene (endo-THDCPD); Exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCPD); NMR; MS; IR; Raman; Terahertz spectroscopy (THz)

(Received Sep. 10, 2019; accepted Jan. 16, 2020)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者，本刊要求作者重写，这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文，要求言简意明、确切地论述文章的主要内容，**突出创新之处**。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息，包括四个要素，即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素，例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下，英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围，以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据，如检测限、相对标准偏差等；结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单，尽量采用被动式，建议经专业英语翻译机构润色，与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容，换言之，摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论，不得简单重复题名中已有的信息；不用非公知公用的符号和术语；不用引文，除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号，除相邻专业的读者也能清楚地理解外，在首次出现时必须加以说明，例如用括号写出全称。