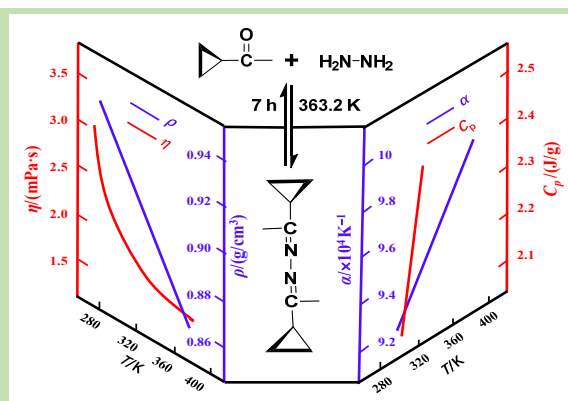


Preparation and physicochemical properties of cyclopropyl methyl ketazine

Wenzhao ZHAO^{1,2}, Peng ZHAO¹, Long LIU¹, Yangfeng XIA^{1,2}, Yanqiang ZHANG^{3,4*}

1. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Key Laboratory of Science and Technology on Particle Materials, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
4. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou, Henan 450000, China

Abstract: Ketazines as useful intermediates have been extensively applied in many industrial fields, including dyes, pharmaceuticals, aviation fuels, photosensitive materials, as well as polymerizable monomers. In this work, a new ketazine derivative (cyclopropyl methyl ketazine, $C_{10}N_2H_{16}$) was prepared from cyclopropyl methyl ketone and hydrazine hydrate. Under the atmospheric pressure, the reaction was studied under different mole ratios of cyclopropyl methyl ketone to hydrazine, reaction temperatures, and reaction times. With the optimized reaction conditions of 2.0:1, 363.2 K, 101.3 kPa and 7 h, the yield of



cyclopropyl methyl ketazine was up to 93.6% through the chromatograph measurements. The structure of cyclopropyl methyl ketazine was characterized by IR and NMR spectra after it was purified through distillation. In order to prove the existence of isomers, Gaussian 09 program to optimize the structures was used and the energy values (single point energy) of cyclopropyl methyl ketazine was calculated. Furthermore, a comprehensive set of the physicochemical parameters for cyclopropyl methyl ketazine was provided, including density [$\rho=0.884\sim0.947\text{ g/cm}^3$], dynamic viscosity ($\eta=1.39\sim2.88\text{ mPa}\cdot\text{s}$), liquid heat capacity [$C_p=2.03\sim2.32\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$] and surface tension ($\sigma=22.1\sim25.0\text{ mN/m}$) in temperature range (280~400 K). The data of ρ , η and σ exhibited the negative correlations with temperature, while V_m , α and C_p showed the positive correlations with temperature, which all had a good fitting degree for equations. Considering the cyclopropyl methyl ketazine reaction systems, the vapor–liquid equilibria (VLE) of binary system (cyclopropyl methyl ketone–cyclopropyl methyl ketazine) was measured and correlated with NRTL model to acquire the binary interaction parameters. The obtained data and correlations are valuable for industrial processes, and could be the good references for industrial design.

Key words: cyclopropyl methyl ketazine; physicochemical properties; vapor–liquid equilibria; isomer

收稿: 2020-03-19, 修回: 2020-04-05, 网络发表: 2020-05-15, Received: 2020-03-19, Revised: 2020-04-05, Published online: 2020-05-15
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21878278; 21676281); 北京市自然科学基金资助项目(编号: 2192054)
作者简介: 赵文昭(1995-), 女, 山东省泰安市人, 硕士研究生, 应用化学专业, E-mail: wzzhao18@ipe.ac.cn; 张延强, 通讯联系人, E-mail: yqzhang@ipe.ac.cn.

引用格式: 赵文昭, 赵鹏, 刘龙, 等. 环丙基甲基酮连氮的制备及物化性质. 过程工程学报, 2021, 21(2): 183–192.

Zhao W Z, Zhao P, Liu L, et al. Preparation and physicochemical properties of cyclopropyl methyl ketazine (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 183–192, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220091.

环丙基甲基酮连氮的制备及物化性质

赵文昭^{1,2}, 赵鹏¹, 刘龙¹, 夏洋峰^{1,2}, 张延强^{3,4*}

1. 中国科学院过程工程研究所离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

3. 中国科学院过程工程研究所中国科学院粉体材料技术重点实验室, 北京 100190

4. 郑州中科新兴产业技术研究院, 河南 郑州 450000

摘要:以环丙基甲基酮和水合肼为原料, 合成了一种新的酮连氮(环丙基甲基酮连氮)。针对所得环丙基甲基酮连氮, 在测定(计算)其物化性质(密度、黏度、熔点、比热容、表面张力、分子单点能等)的基础上, 进一步测定了环丙基甲基酮+环丙基甲基酮连氮二元体系的气液相平衡(VLE), 并应用 NRTL 模型对实验数据进行了关联。结果表明, 在优化的反应条件下(原料摩尔比 2.0:1、温度 363.2 K、压力 101.3 kPa 和时间 7 h), 环丙基甲基酮连氮产率达 93.6%。

关键词: 环丙基甲基酮连氮; 物化性质; 气液相平衡; 异构体

中图分类号: O623.54+2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0183-10

1 前言

酮连氮化合物具有共轭双键($-C=N-N=C-$), 化学活性强而能够发生多类反应, 如 Diels-Alder 反应、聚合反应和配位反应等^[1-6], 广泛应用于医药中间体、感光材料、可聚合单体、染料、航空燃料等众多工业领域^[4-9]。通过对酮连氮侧链基团的多重修饰, 可以高效合成复杂医药分子, 如王海峰^[4]采用活性基团叠加法制备的(S)-反式双-N-取代哌啶-4-酮连氮具有良好的杀虫活性。通过配位键的作用, 酮连氮能够与多种配位金属形成特殊配合物呈现荧光特性, 如成义祥等^[5]利用酮连氮为中性协同配体, 合成的 4,5-二氮芴-9-酮连氮铈(III), 表现出良好的荧光性质。通过聚合作用, 酮连氮可合成含以 $-C-N-$ 键为骨架的高分子化合物, 如 Bethell 等^[6]制备并表征了四种聚酮连氮 $[F_1N(NC_9H_4N)nNF_1]$, 可用于制造有机发光二极管中电致发光的材料。通过酮连氮的共轭基团作用, 可使其作为掩蔽剂, 如 Doğan^[7]使用酮连氮做掩蔽剂代替酮亚胺, 高效合成了新型水性聚氨酯。另外, 酮连氮可以热解制备脂肪族腈类^[8]、与脲在无催化剂条件下制备肼二甲酰胺^[9]、与金属铱(Ir)形成的配合物催化硼氢化钠分解制备氢气^[1], 广阔的应用前景使酮连氮在化学化工领域得到越来越多的关注。

酮连氮化合物通常有四种制备方法, 即水合肼法、催化法、氧化法和拜耳法^[10-16]。水合肼法是用酮和水合肼反应合成酮连氮。Curtius 等^[12]和段江丽等^[16]使用二苯甲酮和水合肼反应制备了二苯甲酮连氮。催化法是酮

腈类化合物在 $AlCl_3$ 或 $ZnCl_2$ 等催化条件下合成酮连氮。1953 年, Pearson 等^[10]使用二苯甲酮腈与二苯甲酮合成了二苯甲酮连氮。氧化法为酮和氨反应后, 在氧气存在下偶合成酮连氮。1975 年, 日本 Hayashi 等^[11]研究了酮/氨反应转化过程, 用 $NH_4Cl-CuCl$ 或 $ZnCl_2$ 作为催化剂, 二苯甲酮、氨气和氧气作为原料合成了二苯甲酮连氮。拜耳法即酮类与氨、氯气作用合成酮连氮^[16]。鉴于酮连氮应用领域不断拓展, 其合成及物性研究对化学工业的快速发展具有重要意义^[10-13]。

本工作以环丙基甲基酮和水合肼为原料, 通过优化反应原料比例、反应温度和时间等, 制备了一种新的酮连氮(环丙基甲基酮连氮, $C_{10}H_{16}N_2$)。鉴于酮连氮作为中间体化合物, 其物化性质对化工过程设计非常关键, 系统测定了所得环丙基甲基酮连氮的物性参数, 如密度、黏度、比热容、熔点和表面张力等。另考虑到环丙基甲基酮连氮反应体系的分离要求, 对(环丙基甲基酮+环丙基甲基酮连氮)二元体系的气液相平衡(VLE)进行了测定, 并选用 NRTL 模型获得相平衡参数, 使用 Aspen Plus V9 计算得到二元交互参数, 为后期分离及工业设计提供数据支撑。

2 实验

2.1 材料与试剂

环丙基甲基酮[分析纯, 纯度 98.0%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司], 水合肼(分析纯, 纯度 80.0%, 天津市大茂化学试剂公司), 无水 CH_3CH_2OH (分析纯, 纯度

99.8%)、KBr(光谱级,纯度 99.5%)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,无水 MgSO_4 (分析纯,纯度 99.9%,上海麦克林生化科技有限公司), DMSO- d_6 (纯度 99.9%,上海麦克林生化科技有限公司), 高纯 N_2 (纯度 99.999%,河北省天宏气体有限公司), 去离子水(纯度 99.9%)自制。

2.2 实验设备与分析仪器

MS-TS 分析天平(瑞士 Mettler-Toledo 公司), KMO2 磁力搅拌器(德国 Ika 公司), YTP550-4F 真空泵(中国晶科自动化设备有限公司), HJ-6A 智能磁力搅拌电热套(北京中科奥博科技有限公司), 玻璃反应器(北京欣维尔玻璃仪器有限公司), DHG-9051A 干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), William-Rose 气液相平衡釜(中国浙江中控科教仪器设备有限公司), 0134 取样针(美国 Hamilton 公司), Vertex 70V 傅里叶红外光谱仪(FI-IR 德国 Bruker 公司), AvanceIII HD600 液体核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司), DMA5000M 数字式密度仪(奥地利 Anton Paar 公司), Lovis2000ME 微量落球黏度计(奥地利 Anton Paar 公司), DSC 1 差示扫描量热仪(瑞士 Mettler-Toledo), K100 全自动表面张力仪(德国 Kruss 公司), GC-2030 气相色谱仪(日本岛津公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 环丙基甲基酮连氮的制备

如图 1 所示, 环丙基甲基酮连氮的制备为二级串联反应, 经反应(1)得中间产物环丙基甲基腙, 再经反应(2)得目标产物环丙基甲基酮连氮, 总的制备过程表现为反应(3)^[6,9,16]。实验重点考察了常压条件下, 不同原料摩尔配比、反应温度、反应时间对酮转化率和反应选择性的影响。将一定量环丙基甲基酮倒入 250 mL 三口烧瓶后, 温度计、冷凝管和滴液漏斗分别连接三口烧瓶, 在磁力搅拌下滴加水合肼。滴加完毕后, 用橡胶垫封住滴加口, 使用油浴快速升温至预设温度, 以一定时间间隔用取样针取样、用气相色谱进行定量分析。反应结束后, 反应混合物静止分层, 通过分液漏斗分离出上层油状物。使用足量无水 MgSO_4 干燥后过滤分离出油状物, 并在减压(10 kPa)条件下缓慢蒸馏、收集 428 ± 1 K 的馏分。在相同实验条件下, 重复蒸馏 3 次, 得到产物环丙基甲基酮连氮, 为无色透明液体。低温(275~281 K)贮存。 ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.82 \times 10^{-6} \sim 1.45 \times 10^{-6}$ (m, 8H; CH, CH_3), $0.93 \times 10^{-6} \sim 0.55 \times 10^{-6}$ (m, 8H; CH_2)。 ^{13}C NMR (151 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 163.4 \times 10^{-6}$, 163.1×10^{-6} , 18.0×10^{-6} , 17.5×10^{-6} , 14.8×10^{-6} , 12.1×10^{-6} , 6.6×10^{-6} , 5.9×10^{-6} 。FT-IR: 3080, 3003, 2913, 1628, 1420, 1331, 1203, 1084, 1024, 906, 817 cm^{-1} 。

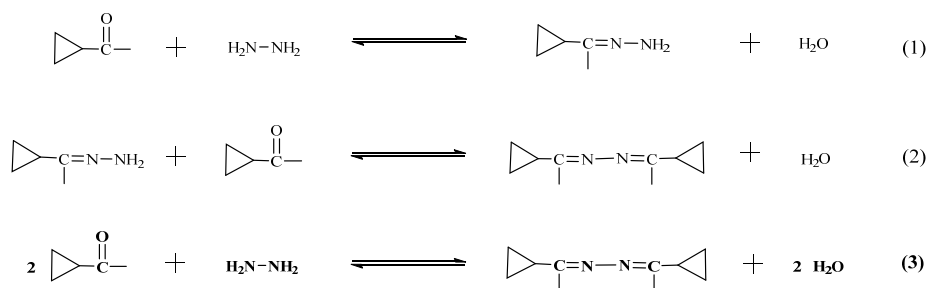


图 1 环丙基甲基酮连氮合成路线
Fig.1 Synthesis routes of cyclopropyl methyl ketazine

2.3.2 物化性质的测定

(1) 分子单点能(E_s)。为了证明环丙基甲基酮连氮分子的稳定结构和验证其同分异构体的存在, 用 Gaussian 09 中的 B3LYP/6-311+G**基组优化环丙基甲基酮连氮结构, 得到 3 种稳态分子空间结构, 并使用 MP2/6-311+G**基组分别计算不同异构体的单点能。

(2) 熔点(T_m)。用差示扫描量热仪测定环丙基甲基酮连氮的熔化温度(T_m)。将样品密封在铝盘中, 置于 N_2 气氛下的传感器上, 以 5 K/min 的恒定升温速率将样品从 233.1 K 加热至 303.1 K, 根据热值变化曲线得到 T_m 。

(3) 密度(ρ)和黏度(η)。测量前, 分别用高纯度去离

子水和正十二烷作为标准样品, 对数字式密度仪和落球式黏度计进行校准。完成后, 用注射器将样品直接注入测量室, 温度由系统加热程序控制, 精度为 ± 0.1 K, 分别测量环丙基甲基酮连氮的密度和动态黏度, 测量精度分别为 $\pm 1.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 和 $\pm 1.0 \times 10^{-2} \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。所有测量均进行 3 次, 取平均值。

(4) 比热容(C_p)。采用具有高准确度的蓝宝石法测定环丙基甲基酮连氮的比热容^[17-19]。测量前, 采用钢检验法对差示扫描量热仪的温度和热流定标进行检验校准。完成后, 样品密封在铝盘中, 置于 N_2 气氛下的传感器上, 以 5 K/min 的恒定升温速率, 用 DSC 对数据进行

记录和分析。由于环丙基甲基酮连氮在高温下易挥发,故实验仪测定温度在 298.2~323.2 K 之间的数据。

(5) 表面张力(σ)。用全自动表面张力仪测定环丙基甲基酮连氮的表面张力,测量精度为 $\pm 1.0 \times 10^{-2}$ mN/m。样品直接放入测量室,温度由循环水控制,范围为 293.1~343.1 K,精度为 ± 0.1 K。

(6) 环丙基甲基酮+环丙基甲基酮连氮的气液相平衡。用改进的 William-Rose 气液相平衡釜(图 2)^[20-23]在 101.3 kPa 下测定环丙基甲基酮+环丙基甲基酮连氮二元体系的气液相平衡。将两种化合物的混合物加入釜中,然后加热至设定温度。在加热过程中,气相和液相可通过装置的循环设计充分接触。用水银温度计测量平衡温度,精度为 ± 0.1 K。系统温度稳定 2 h 后,气相组分通过冷凝回流收集,用取样器分别对液相和冷凝的气相取样。用气相色谱仪分析样品成分,配火焰离子化检测器(FID),检测器和喷射器的温度均设为 553.2 K,柱温以恒定速率(10 K/min)由 323.2 K 升温至 553.2 K,载气(N_2)流速为 32 mL/min。

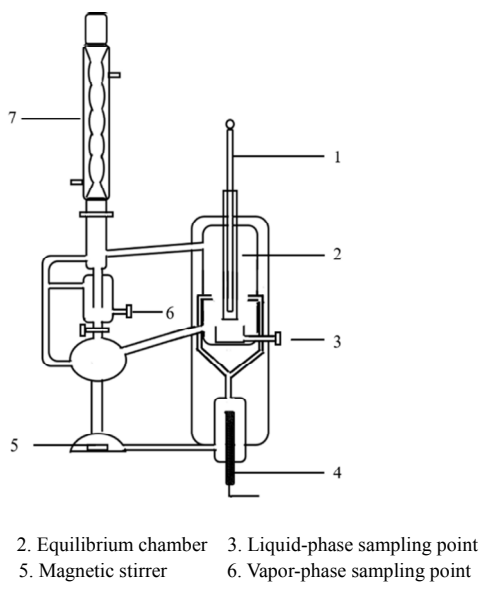


图 2 气液相平衡釜示意图^[20-23]

Fig.2 Schematic diagram of the VLE equipment^[20-23]

3 结果与讨论

3.1 反应条件的优化

3.1.1 不同摩尔比对反应的影响

在温度 363.2 K 和压力 101.3 kPa 下,考察反应原料摩尔配比 n (环丙基甲基酮): n (肼)分别为 1.8:1, 1.9:1,

2.0:1, 2.1:1 和 2.2:1 时对反应的影响。不同摩尔配比下,环丙基甲基酮转化率随时间的变化如图 3 所示。可以看出,反应时间相同时,随摩尔配比增加转化率下降。反应时间为 7 h 时,各体系均达到平衡。摩尔配比为 1.8:1 时,平衡转化率最高,为 98.4%;摩尔配比为 2.2:1 时,平衡转化率最低,为 90.6%。

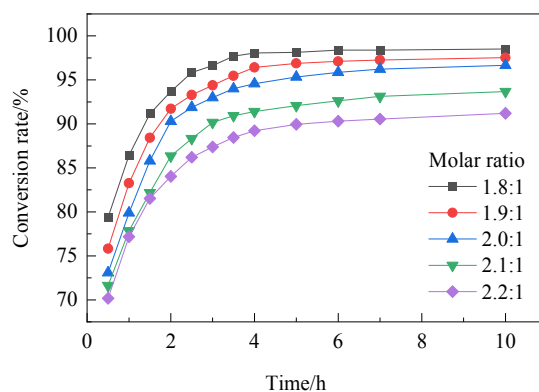


图 3 不同摩尔配比下环丙基甲基酮转化率随时间的变化

Fig.3 Variations of conversion rate of cyclopropyl methyl ketone with time under different molar ratios

在不同摩尔配比下,产物环丙基甲基酮连氮选择性随时间变化如图 4 所示。可以看出,选择性起初增加迅速、而后逐渐趋于平缓。这是因为环丙基甲基酮先经反应(1)生成大量中间产物环丙基甲基肼,而环丙基甲基肼又经反应(2)生成产物环丙基甲基酮连氮,随着反应进行,不断实现环丙基甲基肼到环丙基甲基酮连氮的转化,直至反应达到平衡。反应时间为 7 h 时反应趋于平衡状态,摩尔配比为 2.2:1 时,选择性最高,为 98.0%;摩尔配比为 1.8:1 时,选择性最低,为 93.5%。依据反应的转化率和选择性,经计算得摩尔配比为 2.0:1 时,环

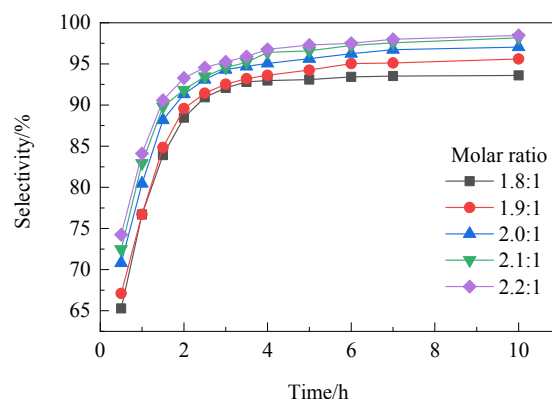


图 4 不同摩尔配比下选择性随时间的变化

Fig.4 Variations of selectivity with time under different molar ratios

丙基甲基酮连氮的产率最高,为93.6%;摩尔配比为2.2:1时,最终产率最低,为88.7%。根据产率判断,原料最佳摩尔配比为2.0:1。

3.1.2 不同温度对反应的影响

在压力101.3 kPa和原料摩尔配比2.0:1的条件下,考察不同温度(343.2, 353.2, 363.2, 373.2, 383.2 K)对反应的影响。图5为不同温度条件下环丙基甲基酮转化率随时间的变化。可以看出,温度越高,反应越容易达到平衡。温度为383.2 K时,达到平衡所需时间最短,为6 h;温度为343.2 K时,所需时间最长,为8 h,但温度对该反应平衡转化率的影响不是十分明显。

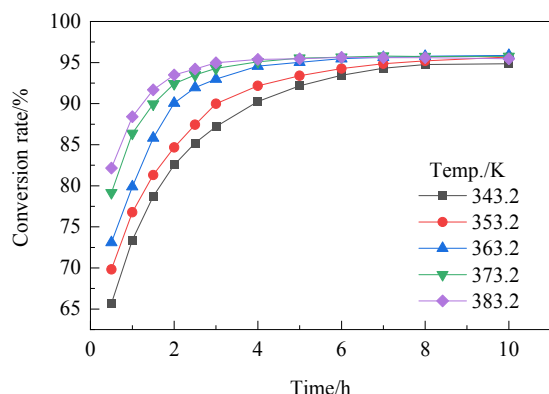


图5 不同反应温度下环丙基甲基酮转化率随时间的变化
Fig.5 Variations of conversion rate of cyclopropyl methyl ketone with time under different temperatures

图6为不同温度条件下环丙基甲基酮连氮选择性随时间的变化。可以看出,反应的选择性不断增加,增速先快而后渐渐趋于平稳,这与原料摩尔配比对反应的影响类似。反应达到平衡后,相比于高温,低温更有利于反应的选择性,但两者总体差别不是很大。从化工制备角度出发,综合温度和时间因素考虑,选择反应温度为363.2 K、所需反应时间为7 h,此时反应产率相对较高,达93.6%。

3.2 物化性质的测定

3.2.1 分子单点能

对环丙基甲基酮连氮的 ^1H 和 ^{13}C NMR谱图解析后发现,经过多次蒸馏提纯后的产物体系中含有同分异构体。为验证这一观点,用Gaussian 09中的B3LYP/6-311+G**基组,对环丙基甲基酮连氮的分子空间结构进行优化。结果得到了(1E, 2E), (1Z, 2E)和(1Z, 2Z)三个稳态的分子结构(图7),具有可逆的异构化过程,即三种异构体之间存在一定的平衡。在温度298.15 K和压力101.3 kPa下,用MP2/6-311+G**基组计算了三种异构体的单

点能值(E_s)(表1)。与分子结构(1Z, 2Z)和(1Z, 2E)相比,分子结构(1E, 2E)的能量最低,为-498.71337 a.u.,表明它在三种异构体中最稳定。构型稳定性从高到低依次为(1E, 2E), (1Z, 2E), (1Z, 2Z)。

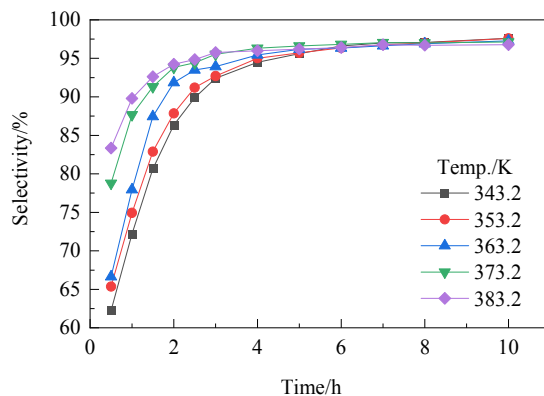


图6 不同反应温度下选择性随时间的变化
Fig.6 Variations of selectivity with time under different temperatures

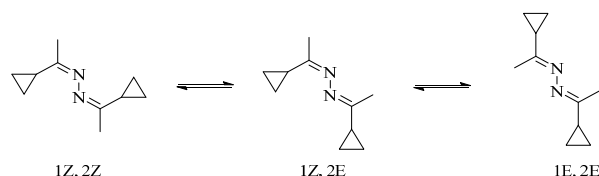


图7 环丙基甲基酮连氮的三种异构体
Fig.7 Three isomers of cyclopropyl methyl ketazine

表1 环丙基甲基酮连氮的单点能	
Table 1 Single point energies of cyclopropyl methyl ketazine	
Isomers	Single point energy, $E_s/\text{a.u.}$
(1Z, 2Z)	-498.71167
(1Z, 2E)	-498.71304
(1E, 2E)	-498.71337

3.2.2 熔点

用DSC法测定环丙基甲基酮连氮随温度升高的相变如图8所示。可以看出,环丙基甲基酮连氮有两个熔化温度。考虑到反式结构原子排列比较对称使分子能规则排入晶体结构中,一般具有较高的熔点,故起始值(T_{m2} , 282.9 K)和峰值($T_{m2'}$, 288.6 K)可能为异构体(1E, 2E)的熔点;起始值(T_{m1} , 279.1 K)和峰值($T_{m1'}$, 281.4 K)可能为异构体(1Z, 2E)的熔点^[24,25]。由Gaussian 09计算显示,异构体(1E, 2E)和(1Z, 2E)的能量相差很小,两者所占比例相差不大。对于异构体(1Z, 2Z),其计算结果构型稳定性最差,三者中所占比例最小导致其熔化温度在图中无法清晰显现。

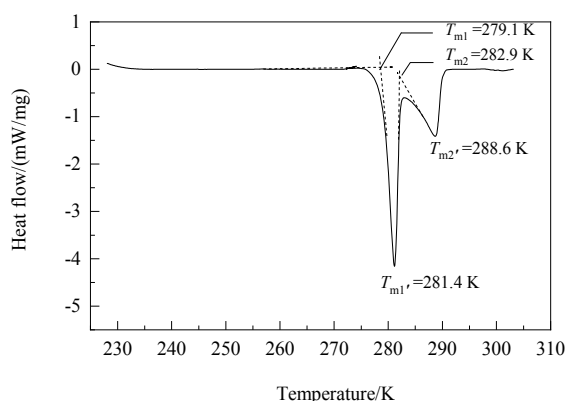


图 8 环丙基甲基酮连氮 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of cyclopropyl methyl ketazine

3.2.3 密度和黏度

密度(ρ)和黏度(η)与构成物质的粒子大小、排列和聚集形态有关,是物质的重要性质^[23-25]。环丙基甲基酮连氮的密度和黏度随温度变化的实验值见表 2。结果表明,同一温度下,与反应原料环丙基甲基酮($\rho=0.842\sim0.899\text{ g/cm}^3$, $\eta=1.062\sim1.134\text{ mPa}\cdot\text{s}$)相比,质量小的 N 原子替换了酮的 O 原子会减小体系密度, N-N 键的引入拉近了分子间距会增加体系密度,这两种因素相互制约造成产物环丙基甲基酮连氮的密度值没有明显变化;由于酮连氮分子链长成倍增加,其黏度值提高较大^[25,26]。由图 9 可以看出,环丙基甲基酮连氮的密度呈线性下降、黏度呈曲线下降,这是因为随测定温度升高,化合物分子间的相互作用力逐渐减小。测定温度达 360 K 后,黏度出现相对平缓的下降趋势。

表 2 环丙基甲基酮连氮的密度和黏度(101.3 kPa)^a
Table 2 Densities and viscosities of cyclopropyl methyl ketazine at 101.3 kPa^a

T/K	Density, $\rho/(\text{g/cm}^3)$	Viscosity, $\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
293.1	0.947	2.88
303.1	0.938	2.34
313.1	0.930	1.99
323.1	0.919	1.75
333.1	0.911	1.57
343.1	0.903	1.53
353.1	0.893	1.46
363.1	0.884	1.39

Note: ^a represents that the standard uncertainty u are $u(\rho)=0.001\text{ g/cm}^3$.

对于 101.3 kPa 下的环丙基甲基酮连氮,其密度和黏度随测定温度的变化曲线,可分别选用线性方程和指数方程进行数值拟合^[24,25],得到关联方程(1)和(2),其决

定系数分别为 $R_{12}=0.999$ 和 $R_{22}=0.997$,表明两个方程关联度良好,可用于计算 293.1~363.1 K 温度范围内环丙基甲基酮连氮的密度和黏度。

$$\rho = -8.99 \times 10^{-4} T + 1.211 \quad (1)$$

$$\eta = -0.138 + e^{\frac{46.44}{T-251.19}} \quad (2)$$

式中, ρ 为密度(g/cm^3), η 为动态黏度($\text{mPa}\cdot\text{s}$), T 为温度(K)。

化合物摩尔体积 $V_m(\text{cm}^3/\text{mol})$ 可根据密度值得得:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

式中, M 为摩尔质量(g/mol)。

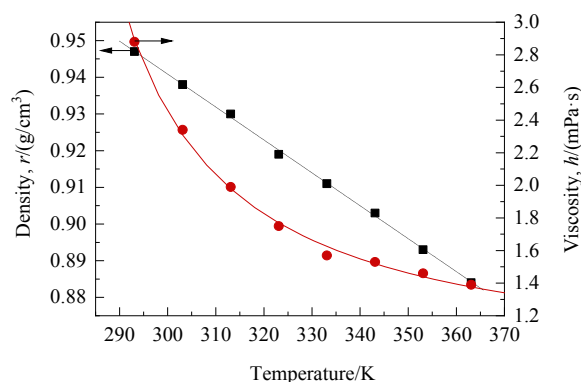


图 9 环丙基甲基酮连氮密度和黏度与温度的关系
Fig.9 Density and viscosity as functions of temperature for cyclopropyl methyl ketazine

不同温度下的环丙基甲基酮连氮的摩尔体积见表 3。可以看出,随温度升高,环丙基甲基酮连氮的摩尔体积线性增加,这与密度随温度变化成相反的趋势。

表 3 环丙基甲基酮连氮的摩尔体积(101.3 kPa)^a
Table 3 Molar volumes of cyclopropyl methyl ketazine at (101.3 kPa)^a

T/K	$V_m/(\text{cm}^3/\text{mol})$	T/K	$V_m/(\text{cm}^3/\text{mol})$
293.1	173.2	333.1	179.9
303.1	174.9	343.1	181.7
313.1	176.5	353.1	183.5
323.1	178.2	363.1	185.3

Note: ^a represents that the standard uncertainty u is $u(V_m)=0.1\text{ cm}^3/\text{mol}$.

3.2.4 热膨胀系数

热膨胀系数(α)作为化合物几何特性随温度的变化参数,可依据方程(4)和测定的密度值得到^[25,26,27],结果如图 10 所示。可以看出,随温度升高,分子热运动加剧导致体积膨胀效应更明显,环丙基甲基酮连氮的热膨

胀系数与温度正相关。可选用线性方程来描述其热膨胀系数随温度的变化^[25]。由实验数据拟合得方程(5), 决定系数为 $R^2=0.998$, 可用于计算 293.1~363.1 K 温度范围内环丙基甲基酮连氮的热膨胀系数 $\alpha(10^{-4}/\text{K})$ 。

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

$$\alpha = 6.58T + 0.0092 \quad (5)$$

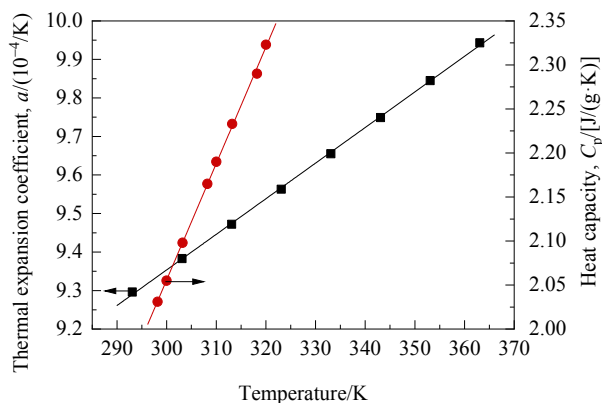


图10 环丙基甲基酮连氮热膨胀系数和比热容与温度的关系
Fig.10 Relationship of thermal expansion coefficient and heat capacity as functions of temperature for cyclopropyl methyl ketazine

3.2.5 比热容

比热容用于描述化合物吸放热的能力, 其中等压比热容(C_p)表示在压强不变的情况下, 单位质量的某种化合物温度升高 1 K 所需吸收的热量^[28,29]。本工作采用蓝宝石法计算环丙基甲基酮连氮的等压比热容(见表 4), 所得 C_p 随温度的变化如图 10 所示。可以看出, C_p 随温度升高而变大。可能是因为随温度升高, 分子间碰撞时的相对速度增加引起更多能量转化为内能, 表现为吸热能力变强。实验中温度取值范围为 298.2~320.0 K, 这是因为在实际测定过程中发现, 温度超过 330 K 时, 环丙基甲基酮连氮的挥发性强, 影响比热容值的准确测定。

表4 环丙基甲基酮连氮的比热容(101.3 kPa)^a

Table 4 Heat capacities of cyclopropyl methyl ketazine at 101.3 kPa^a

T/K	$C_p/[\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})]$	T/K	$C_p/[\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})]$
298.2	2.03	310.0	2.19
300.0	2.06	313.2	2.23
303.2	2.10	318.2	2.29
308.2	2.17	320.0	2.32

Note: ^a represents that the standard uncertainty u is $u(C_p)=0.05 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.

等压比热容随温度的变化通常采用线性方程来描述^[18,25]。依据实验数据拟合得到线性方程(6), 决定系数

为 $R^2=0.999$, 方程关联度良好, 可用于计算 298.2~320.0 K 温度范围内任一温度点环丙基甲基酮的 C_p 值。

$$C_p = 0.0132T - 1.912 \quad (6)$$

3.2.6 表面张力

图 11 为环丙基甲基酮连氮的表面张力 $\sigma(\text{mN/m})$ 。可以看出, 随温度升高, 环丙基甲基酮连氮的表面张力呈线性下降趋势, 这是由于温度升高使环丙基甲基酮连氮分子间距离增大, 范德华作用力降低^[30-32]。依据实验数据及变化趋势, 拟合得方程(7), 决定系数为 $R^2=0.997$, 表明拟合相关性良好, 可用于计算 293.4~352.7 K 温度范围内环丙基甲基酮连氮的表面张力^[31]。

$$\sigma = -0.05T + 39.61 \quad (7)$$

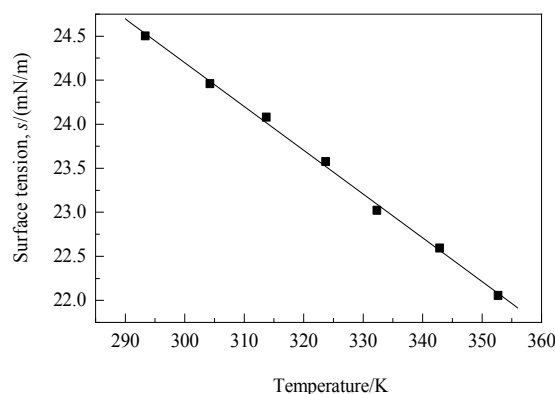


图11 环丙基甲基酮连氮表面张力与温度的关系
Fig.11 Relationship of surface tension and temperature for cyclopropyl methyl ketazine

3.2.7 环丙基甲基酮+环丙基甲基酮连氮气液相平衡

在压力 101.3 kPa 下, 实验测定环丙基甲基酮和环丙基甲基酮连氮的沸点分别为 384.6 和 491.2 K。二元体系(环丙基甲基酮-环丙基甲基酮连氮)的气液相平衡数据见表 5。可以看出, 在测定范围内未发现共沸现象, 得到的二元气液相平衡如图 12 所示。实验测定值和计算的活度系数 γ 见表 5。

针对环丙基甲基酮+环丙基甲基酮连氮体系, 建立二元体系气液相平衡的 NRTL 模型, 见方程(8), 并用 Aspen Plus V9 软件对实验值进行拟合计算, 得到该二元体系的回归相互作用参数见表 6^[33-35]。

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j (x_j \tau_{ji} G_{ji})}{\sum_k (x_k G_{ki})} + \sum_j \frac{(x_j G_{ij})}{\sum_k (x_k G_{kj})} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m (x_m \tau_{mi} G_{mi})}{\sum_k (x_k G_{kj})} \right] \quad (8)$$

其中, $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} G_{ij} = e^{-c_{ij} \tau_{ij}}$, $c_{ij} = c_{ji}$ 。

表 5 环丙基甲基酮(1)–环丙基甲基酮连氮(2)气液相平衡数据(101.3 kPa)^a

Table 5 Vapor–liquid equilibrium data of cyclopropyl methyl ketone (1)–cyclopropyl methyl ketazine (2) at 101.3 kPa^a

<i>T</i> /K	<i>x</i> ₂ ^b	<i>y</i> ₂ ^c	<i>γ</i> ₁ ^d	<i>γ</i> ₂ ^d
384.6	0	0	1.0006	–
389.2	0.113	0.007	0.9817	1.9393
391.5	0.228	0.013	1.0501	1.9002
395.4	0.329	0.019	1.0805	1.869
399.5	0.426	0.040	1.1086	1.8668
404.9	0.540	0.057	1.1783	1.676
410.6	0.643	0.078	1.2882	1.5347
417.9	0.731	0.109	1.3869	1.4211
431.5	0.827	0.171	1.4646	1.2033
448.7	0.904	0.282	1.5941	1.0278
458.9	0.954	0.406	2.2367	1.0276
474.9	0.977	0.594	2.3288	0.9294
482.0	0.984	0.712	2.0623	0.9159
484.9	0.990	0.779	2.4651	0.9225
491.2	1.000	1.000	–	0.9998

Note: ^a represents that the standard uncertainty *u* are *u*(*x*)=0.005, *u*(*y*)=0.009, ^b represents that liquid mole fraction (*x*), ^c represents that vapor mole fraction (*y*), ^d represents activity coefficient (*γ*).

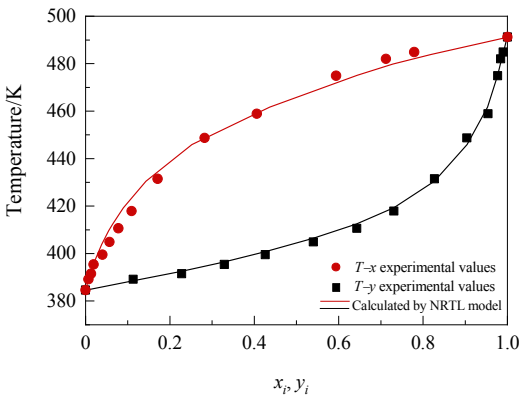


图 12 环丙基甲基酮(1)–环丙基甲基酮连氮(2)气液相平衡 (101.3 kPa)

Fig.12 Vapor–liquid equilibrium diagram for the binary system cyclopropyl methyl ketone (1)–cyclopropyl methyl ketazine (2) at 101.3 kPa

表 6 环丙基甲基酮(1)–环丙基甲基酮连氮(2)的二元交互参数(NRTL 模型)

Table 6 Interaction parameters of cyclopropyl methyl ketone (1)–cyclopropyl methyl ketazine (2) for NRTL

Parameter	Value
<i>a</i> ₁₂	5.29074
<i>a</i> ₂₁	–4.10909
<i>b</i> ₁₂	–1432.15
<i>b</i> ₂₁	1446.73
<i>c</i> ₁₂	0.3

为评估实验数据和计算数据之间的差异,用方程(9)和(10)得出该体系温度和气相摩尔分数的均方根偏差(RMSD)。结果显示 RMSD(*T*)和 RMSD(*y*₁)分别为 0.747

和 0.151, 证明 NRTL 模型对实验数据的相关性良好。

$$\text{RMSD}(T_i) = \sqrt{\sum_i^N \frac{(T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}})^2}{N}} \quad (9)$$

$$\text{RMSD}(y_i) = \sqrt{\sum_i^N \frac{(y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}})^2}{N}} \quad (10)$$

4 结 论

以环丙基甲基酮和水合肼为原料合成了环丙基甲基酮连氮, 得到以下结论:

(1) 在原料摩尔配比 *n*(环丙基甲基酮):*n*(肼)=2.0:1、反应温度 363.2 K、反应时间 7 h 条件下, 环丙基甲基酮连氮收率达 93.6%。

(2) 用 Gaussian 09 软件优化环丙基甲基酮连氮分子的空间构型, 结合化合物 ¹H 和 ¹³C NMR 谱图, 证实了环丙基甲基酮连氮分子存在同分异构体。

(3) 280~400 K 温度范围内, 环丙基甲基酮连氮的密度 *ρ*=0.884~0.947 g/cm³、动态黏度 *η*=1.39~2.88 mPa·s、比热容 *C_p*=2.03~2.32 J/(g·K)、表面张力 *σ*=22.1~25.0 mN/m, *ρ*, *η*, *σ* 与温度负相关, *V_m*, *α*, *C_p* 与温度正相关。

(4) 针对环丙基甲基酮–环丙基甲基酮连氮体系, 实验测定了其气液相平衡, 并应用 NRTL 模型数值关联得到其二元交互参数。

所得环丙基甲基酮连氮的物性数据、二元气液相平衡及其相关模型拟合方程对环丙基甲基酮连氮的有关化工分离和工业过程设计均具有重要的参考价值。

参考文献

- [1] Vinokurov V, Stavitskaya A, Glotov A, et al. Halloysite nanotube-based cobalt mesocatalysts for hydrogen production from sodium borohydride [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 268: 182–189.
- [2] Deshmukh D S, Gangwar N, Bhanage B M. Rapid and atom economic synthesis of isoquinolines and isoquinolinones by C–H/N–N activation using homogeneous recyclable ruthenium catalyst in PEG media [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2019, 18: 2919–2927.
- [3] Xiang J, Zhao L L, Luo Y, et al. Synthesis, crystal structures and magnetic studies on the nickel(II) and manganese(II) complexes containing the 2-pyridyl methyl ketazine [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, 30: 29–33.
- [4] 王海峰. 含连氮杂环化合物的合成及生物活性测定: (I) (S)-反式双-N-取代哌啶-4-酮连氮的合成及生物活性测定; (II) 1,5-二取代-1,3,5-六氢三嗪-2-硝基亚胺的合成及杀虫活性测定 [D]. 上海: 上海师范大学, 2010: 18.
Wang H F. Synthesis and bioactivity determination of heterocyclic compounds containing ketazine: (I) (S)-trans-N-substituted piperidin-4-oneazines; (II) 1,5-disubstituted-1,3,5-hexahydrotriazine-2-(N-nitro)imines [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2010: 18.
- [5] 成义祥, 徐端钧, 徐元植. 噻吩甲酰三氟丙酮和 4,5-二氮茚-9-酮及 4,5-二氮茚-9-酮连氮铜(III)三元配合物的合成和表征 [J]. *无机化学学报*, 1998, 14: 181–184.
Cheng Y X, Xu D J, Xu Y Z. Synthesis and characterization of Eu(III) ternary complexes with thenoyltrifluoroacetone and 4,5-diazafluorene-9-one or 4,5-diazafluorene-9-one-zaine [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, 14: 181–184.
- [6] Bethell D, Kang D H, Zerbi G. Oligomeric bis(1,3-indandylidene)azines: preparation, electrochemical and spectroscopic properties, and implications for the use of polyazines as conducting materials [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1996, 6: 1081–1086.
- [7] Doğan N A. Synthesis and characterization of novel waterborne polyurethane dispersions [D]. Istanbul: Sabanci University, 2014: 40.
- [8] Overberger C G, Hale W F, Berenbaum M B, et al. Azo-bis nitriles. XI. 1 Decomposition of azo compounds, steric factors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1954, 76: 6185–6187.
- [9] Heinrich K, Jobst S. Preparation of hydrazine hydrate: US 3189411 A [P]. 1965–06–15.
- [10] Pearson D E, Carter K N, Greer C M. The rearrangement of hydrazones and semicarbazones [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1953, 75: 5905–5908.
- [11] Hayashi H, Kawasaki K, Murata T. NH_4Cl – CuCl as a catalyst for the synthesis of ketazine directly from benzophenone, ammonia and oxygen [J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1975, 6: 1079–1080.
- [12] Curtius T, Kof K. The reduction of the ketone hydrazine and ketazine of the tetramethyl-p-diaminobenzophenones and fluorenes [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 1912, 86(3/4): 113–132.
- [13] 权小刚, 田恒水, 齐鸣斋. 丁酮连氮反应精馏制取水合肼工艺过程的研究 [J]. *天然气化工(C1 化学与化工)*, 2016, 41: 64–67.
Quan X G, Tian H S, Qi M Z. Study on process conditions for preparation of hydrazine hydrate from methyl ethyl ketazine by reactive distillation [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2016, 41: 64–67.
- [14] Krishnan R V, Nagarajan K. Evaluation of heat capacity measurements by temperature-modulated differential scanning calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, 102: 1135–1140.
- [15] 刁正坤. 己酮连氮合成工艺的改进研究 [J]. *四川化工与腐蚀控制*, 1998, 1: 1–2.
- [16] 段江丽, 孙孟展, 裴文. 酮连氮化合物的合成及其应用研究进展 [J]. *化工生产与技术*, 2009, 4: 38–43.
Duan J L, Sun M Z, Pei W. Progress in the synthesis and application of ketozines [J]. *Chemical Production and Technology*, 2009, 4: 38–43.
- [17] Gomez E, Calvar N, Dominguez A, et al. Thermal analysis and heat capacities of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids with NTf_2^- , TFO^- , and DCA^- anions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 2103–2110.
- [18] Pokorný V, Serra P B, Fulem M, et al. Heat capacity and phase behavior of selected oligo(ethylene glycol)s [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64: 2742–2749.
- [19] Krishnan R V, Nagarajan K. Evaluation of heat capacity measurements by temperature-modulated differential scanning calorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, 102: 1135–1140.
- [20] Zuo C C, Li Y P, Li C S, et al. Thermodynamics and separation process for quaternary acrylic systems [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62: 228–240.
- [21] Huang D, Yang C, Xue X, et al. Isobaric vapor–liquid equilibrium of the binary system sec-butylacetate+para-xylene and the quaternary system methyl acetate+para-xylene+sec-butyl acetate+acetic acid at 101.3 kPa [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 402: 50–55.
- [22] Guo B S, Bai J, Li Y H, et al. Isobaric vapor–liquid equilibrium for four binary systems of 3-methylthiophene [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 320: 26–31.
- [23] Wang X D, Gao Y, Yang J B, et al. Density, viscosity, and vapor–liquid equilibrium data for the binary mixture at atmosphere pressure: cyclopropyl methyl ketone+2-acetylbutyrolactone, cyclopropyl methyl ketone+5-chloro-2-pentanone [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62: 3642–3250.
- [24] Mathis D, Blanchet P, Véronic L, et al. Thermal characterization of bio-based phase changing materials in decorative wood-based panels for thermal energy storage [J]. *Green Energy & Environment*, 2019, 4: 60–69.
- [25] Kuduva S S, Sarma J A R P, Katz A K, et al. Melting-points of the meta- and para-isomers of anisylpinacolone [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2000, 13: 719–728.
- [26] Hulse R J, Basu R S, Singh R R, et al. Physical properties of HCFO-1233zd(E) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57: 3581–3586.
- [27] Wang X P, Sun T F, Teja A S. Density, viscosity, and thermal conductivity of eight carboxylic acids from (290.3 to 473.4) K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61: 2651–2658.
- [28] Ahlert R C, Bauerle G L, Lecce J V. Density and viscosity of anhydrous hydrazine at elevated temperatures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1962, 7: 158–160.
- [29] Marcinkowski Ł, Kloskowski A, Namieśnik J. Physical and thermophysical properties of 1-hhexyl-1,4-

- diaza[2.2.2]bicyclooctanium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59: 585–591.
- [30] Firooz A, Chen P. Surface tension and adsorption kinetics of amphiphiles in aqueous solutions: the role of carbon chain length and temperature [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2012, 370: 183–191.
- [31] Popinet S. Numerical models of surface tension [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2018, 50: 49–75.
- [32] Lin H, Duan Y Y, Wang Z W. Surface tension measurements of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFC-236fa) from 254 to 333 K [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 214: 79–86.
- [33] Habaki H, Hu H, Egashira R. Liquid–liquid equilibrium extraction of ethanol with mixed solvent for bioethanol concentration [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24: 253–258.
- [34] Yao G Y, Wang L L, Chen X P, et al. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibrium data for binary and ternary systems composed of (–)- β -caryophyllene, p-cymene and 3-carene at 101.33 kPa [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 128: 215–224.
- [35] Ji W R, Stiebing E. Extrapolation of high pressure VLE data and simultaneous representation of excess enthalpies by using NRTL equation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2005, 13: 491–497.