

α -蒎烯选择性二聚合及低聚反应研究

II. 二聚异构体研究*

邓云祥 王玉平 王力昌 范世彦

东村敏延

(中山大学化学系 广州 510275)

(日本京都大学工学部)

摘 要 用 GPC 从 α -蒎烯选择性二聚合产物中分离提取得纯二聚体, 进而用 HPLC 测定二聚异构体数目和相对含量, 考察了催化剂、反应条件等的影响。一般观察到四种异构体峰, 相对含量因条件而变。该文还用色-质联用法对二聚体进行了分析, 发现既有常规分子量 272 的二聚异构体, 也有观察到的分子量为 270 和 274 的二聚异构体, 共 10 多种。结合 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 和 UV 等信息, 利用质谱碎片离子, 提出了其中主要二聚异构体的分子结构式。

关键词 α -蒎烯二聚异构体, α -蒎烯二聚体的分子结构, α -蒎烯二聚体质谱

前文^[1]讨论了选择性二聚合。二聚体可以有多种异构体, 其数目以及相对含量与反应条件、生成机理紧密相关。为了控制二聚体的生成, 开发它的化学利用, 研究各异构体含量和分子结构有重要意义; 同时也将为揭示 α -蒎烯聚合机理进而控制聚合提供重要信息。关于这方面的研究有一些报道^[2,3], 但尚欠系统、深入。本文研究了选择性合成二聚体的异构体构成和反应条件的影响, 初步探讨了主要异构体的分子结构。

1 实验部分

试剂、聚合及分析测试方法同本报道 I^[1], 色-质联用用 VG 公司 ZAB 仪, 柱: 50% Phenyl Methyl Silicons 25M, 程序升温 50—270°C, 5°C/min, 气化温度 300°C; NMR 用 JEOL-270Mz 仪, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS; IR 用 NICOLET 公司 5DS, FT-IR 仪, 液膜法; UV 用岛津-UV240 仪, 溶剂正庚烷。

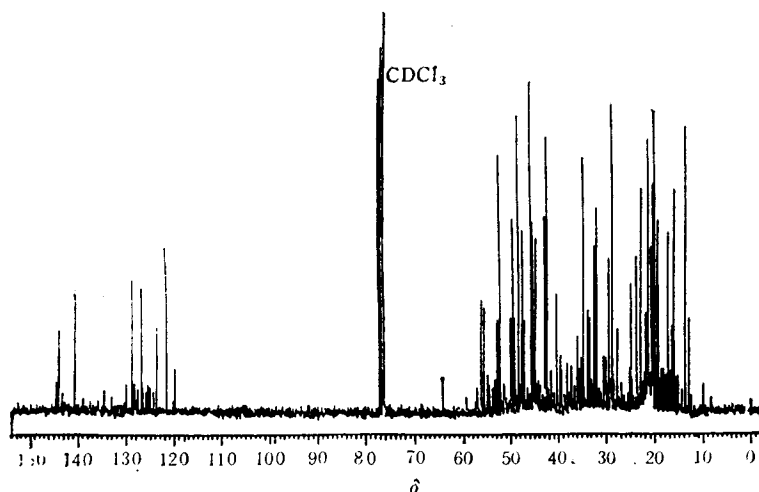
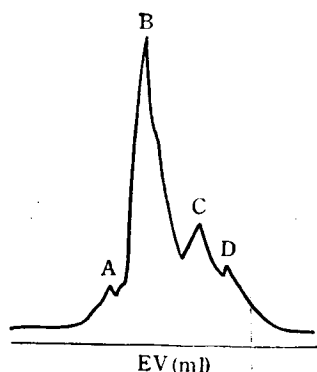
2 结果与讨论

2.1 二聚异构体及反应条件对其构成的影响

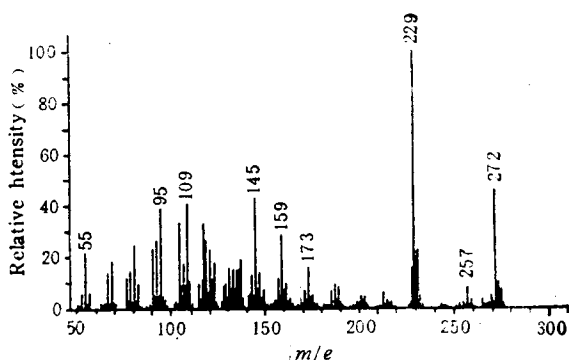
用适当的催化剂和反应条件可高选择性地获得二聚体^[1], 含量达 ~85%。用 GPC 把二聚体从产物中分离出来^[4], 为无色透明液体, 质谱的分子离子 m/e 证明是 $\text{C}_{20}\alpha$ -蒎烯二聚体。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱(图 1)却说明它是含多种异构体的混合物, 因为图中显示不同碳的数目远大于 C_{20} 的单一二聚体分子应有的 20 个。用 GPC 仪在本文条件下一般可分辨出如图 2 的 A、B、C、D 四个异构体峰, 由峰面积可求得它们的相对含量。

表 1 结果表明, 5 种催化剂体系中, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 最有趣, 当溶剂为 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 时, 所得的异构体数目少而且集中, 含 B 达 86.6%。当溶剂为非极性的正庚烷时异构体 B 锐减,

* 1992-07-13 收稿; 国家教委博士点基金、国家自然科学基金、广东省科委自然科学基金资助项目

Fig. 1 ^{13}C -NMR Spectrum of α -pinene dimerFig. 2 HPLC trace of α -pinene dimer

The conditions; Column: Micropak sp c18, 5 μ , at 30 $^{\circ}\text{C}$; Mobile phase: THF/MeOH/ H_2O = 50/20/30 (vol.ratio); Velocity: 0.8 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; Detector: UV, $\lambda = 214\text{nm}$; sample's concentration: 10 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ (THF)

Fig. 3 MS of α -pinene dimer

C和D增多。而在非极性的甲苯中几乎与极性 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 中的无异。说明溶剂的影响不只是极性因素。反应温度由 60 $^{\circ}\text{C}$ 降至 0 $^{\circ}\text{C}$, 在 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 中, B 含量减少, 由 86.6% 降至 32.2%, C和D增加, C由 13.4% 增至 45.6% 变为含量最高的异构体。在正庚烷中的情况类似, 异构体含量分散化。BF₃ · OEt₂/CF₃COOH 催化体系, 异构体数目也少而集中。

2.2 不同分子量的二聚异构体

用 GPC 制备的二聚体样品的质谱图 3 表明裂解过程非常复杂, 并有多种异构体存在。根据样品来源和 $m+1(m/e\ 273)$ 的相对丰度 22.3%, 可认定 $m/e\ 272$ 为二聚体 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ 的分子离子峰。但同时有 $m/e\ 270$ 和 $m/e\ 274$ 存在, 后面将说明这是首次发现的与 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ 并存但含量较少的二聚异构体 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ 和 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}$ 的分子离子峰。根据

Tab. 1 The component of dimer isomers with various catalysts under different condition

Catalysts	Temp. (°C)	Solvent	Dimer isomers		content (%)	
			A	B	C	D
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	60	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	/	86.6	13.4	/
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	11.4	32.2	45.6	10.7
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	60	Heptane	/	47.4	31.6	21.0
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0	Heptane	5.0	24.8	49.6	20.1
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	60	Toluene	/	82.6	14.6	2.8
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$	60	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	/	86.6	9.7	3.7
AlCl_3	60	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	9.5	11.1	39.7	39.7
$\text{AlCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$	60	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	19.2	28.2	26.7	25.8
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	60	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	15.4	8.9	37.2	38.2

Polymn. conditions: $[\text{cat.}]_0 = 100 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, Reaction time = 2h

图 1 的 δ , 120—144 吸收和图 4 的 δ_{H} 值(还有 DEPT 谱, 此略), 结合文献值^[4,5], 二聚体所含基团有环内双键(5.4—5.5)、烯基(4.4—4.6)和苯基(7.0—7.2)等。本文测定该二聚体的 UV 谱在 224 和 253 nm 呈强吸收, 支持取代苯基的存在。它的 IR 谱呈现 1640 和 847 cm^{-1} 特征吸收, 支持环内双键的存在。

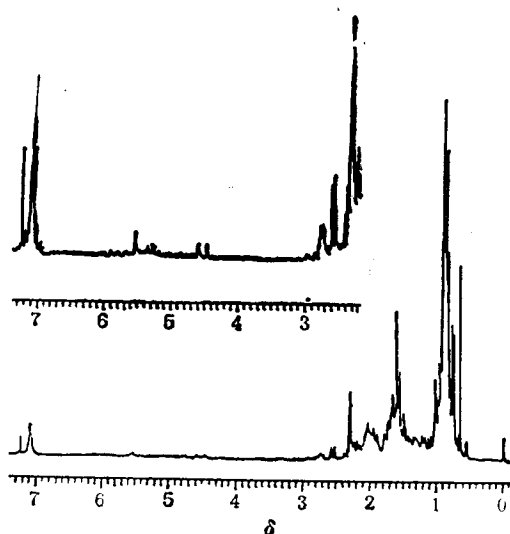


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of α -pinene dimer

2.3 三种分子量的二聚体异构体分子结构

图 5 为色—质联用条件下的气相色谱图, 分离效果比 HPLC 好, 可辨含量不等的异构体 10 多种。如果把它们归纳为 A、B、C、D 4 组(如虚线), 峰形与 HPLC (图 1) 基本相似。本文对图 5 中的每个谱峰做了质谱图。下面就 274、272 和 270 3 种分子量二聚体作讨论。

2.3.1 分子量 274 的分子结构 图 5 的 412[#]、421[#] 和 426[#] 三个峰的质谱相似, 现取其

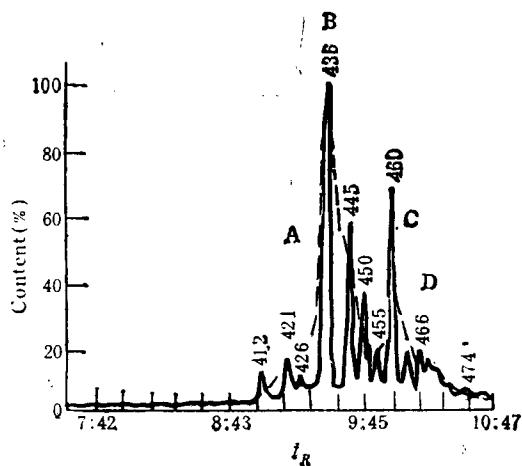
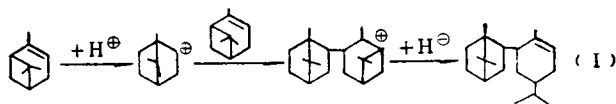


Fig. 5 GC trace of α -pinene dimer

中 426[#] 作代表, 见图 6。由图 6 碎片离子, 结合 NMR, 特别是由偕甲基产生的 $\delta_H \sim 0.90$ 和 0.95 的强烈吸收峰信息(图 4), 认定其分子结构如 (I), 它符合生成机理^[4], 即通过扩环和开环途径生成:



参考脂环烃薄荷烯的质谱结果^[6], 图 6 中重要碎片离子峰支持 (I) 分子结构, 它们的来源

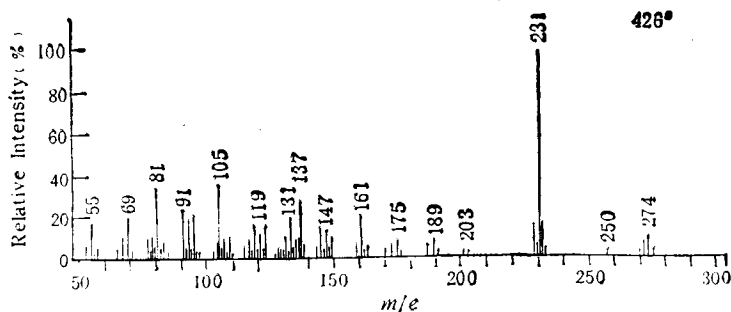


Fig. 6 MS of 426[#] Prak in Fig. 5

可作如下式描述。即 (I) 失去异丙基- C_3H_7 得基峰 m/e 231, 即 $(M-43)$ 。 m/e 137 碎片由 (I) 连接两个环的 σ 键电离产生。

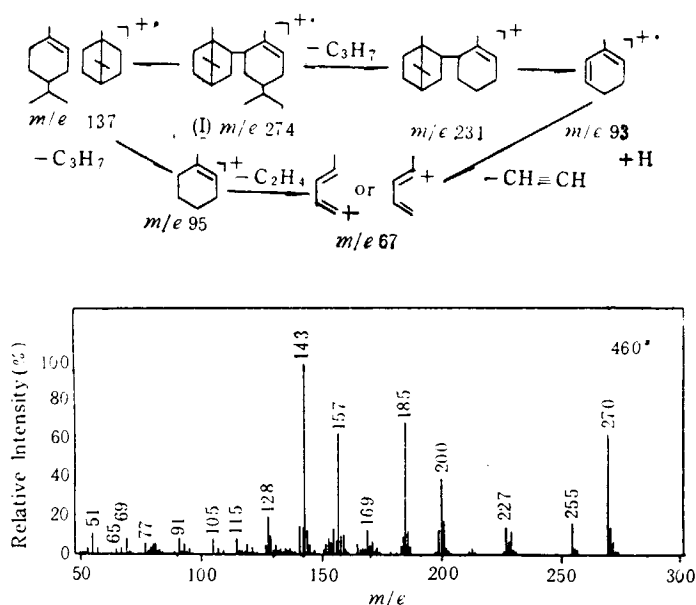
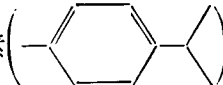
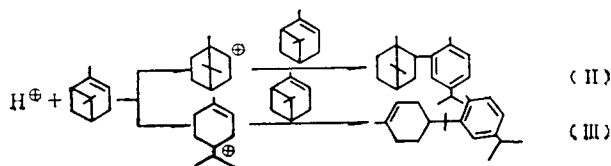


Fig. 7 MS of 460* Peak in Fig. 5

2.3.2 分子量 270 的分子结构 图 5 中 460* 峰的质谱 (图 7) 显示出烷基苯的特殊碎片离子: m/e 91、77、65 和 51 等。类似对聚伞素 (—) 的质谱^[7], 这与 NMR、UV 的考察吻合。依据已有结果^[4], 其分子结构应是 (II) 或者 (III)。同理^[4], 其生成过程可以设想为:



2.3.3 分子量为 272 的分子结构 分子量 272 这个值符合传统的看法。图 5 中 436* 的

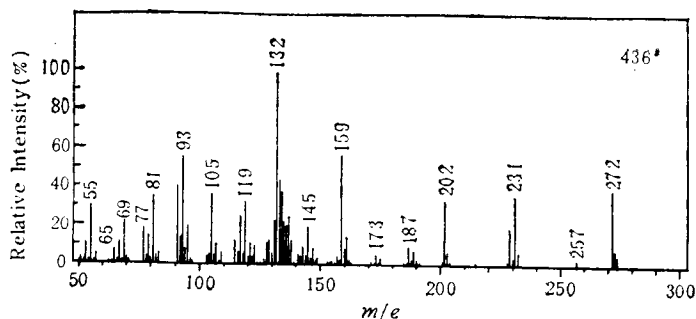
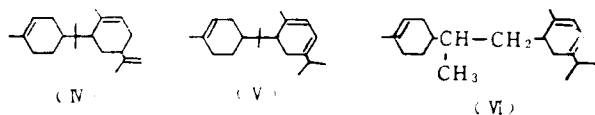


Fig. 8 MS of 436* peak in Fig. 5

质谱图如图 8, 445[#] 和 450[#] 的质谱图与 436[#] 的相似 (此略)。它们的分子离子峰均为 m/e 272, 碎片离子峰也相当类似, 只是基峰和有些碎片离子峰相对强度不同, 它们当属同分二聚异构体。参照 ¹H-NMR 谱, 从 ($M-41$) 和 ($M-43$) 碎片离子峰的强弱, 我们认为它们分别是 (IV)、(V) 和 (VI) 的异构体。它们均通过开环引发脱 H^+ 途径生成。



参 考 文 献

- [1] 邓云祥, 王玉平, 王力昌等. 高分子学报, 1995, (2): 89
- [2] Ruckel E R, Phillips R F, Arlt H G. *Adhesion Science and Technology*, 1975, **9A**: 395
- [3] Roy N K, Rathore B S, Butler G B. *J Indian Chem Soc*, 1972, **49**(12): 1221
- [4] 邓云祥, 林华玉, 马卿云等. 高等学校化学学报, 1991, **12**(11): 1558
- [5] Simoons W W, Zanger M. *The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra*, 1978; Sugiura M., Takao N. *Org Magn Reson*, 1982, **19**(2): 89
- [6] Weinberg D S, Djerassi C. *J Org Chem*, 1966, **31**: 115
- [7] Hayashi Y, Takahashi S., Ona H., et al. *Tetrahedron Letters*, 1968, **17**: 2071

STUDIES ON SELECTIVE DIMERIZATION AND OLIGOMERIZATION OF α -PINENE

II. STUDIES OF THE DIMERIC ISOMERS

DENG Yunxiang, WANG Yuping, WANG Lichang, FAN Shiyan

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Higashimura T.

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Japan)

Abstract A pure dimer were prepared by GPC from the products of selective dimerization of α -pinene, then with HPLC the number and the relative content of dimeric isomers in the dimers were measured. And the effect of catalysts and polymerization conditions on the number and the relative content of dimeric isomer in the dimers was investigated. Generally, four peaks of dimeric isomer were observed, but the relative ratio of these peaks changed with the catalysts and reaction conditions. Besides the regular dimers with molecular weight(MW)272, several dimeric isomers with 270 and 274 of α -pinene were observed for the first time by GC-MS combine analysis. On the bases of the datas of the ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV and the fragment ions of MS, main molecular structures of these dimeric isomers were proposed.

Key words Dimeric isomer of α -pinene, Molecular structures of dimers of α -pinene, MS of dimers of α -pinene