

## $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物及其新型衍生物的合成研究

### 摘要

首先, 在 DLB 催化下,  $\alpha$ -蒎烯经异构同时和马来酸酐发生 Diels-Alder 反应制备 1-异丙基-4-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯-2,3-二酸酐( $\alpha$ -terpinene-maleic anhydride adduct, TMA)。运用正交试验研究了合成 TMA 的主要影响因素, 并确立了最佳合成条件: 催化剂用量 3% (以  $\alpha$ -蒎烯的质量计), 反应温度 145 $^{\circ}$ C, 反应时间 1.0h, 反应物摩尔比为 1.4:1 ( $\alpha$ -蒎烯: 马来酸酐)。该合成条件下 TMA 的收率 (88.2%) 达到文献水平, 且纯度 (92.7%) 提高了 7%, 反应时间 (1.0 h) 缩短了 2.5 h。此外, 利用 IR、TLC、GC 和 GC-MS 等方法对 TMA 进行了分析和表征。

然后, 在无溶剂条件下, 将 TMA 与取代苯(硫)脲反应, 合成了四种新型的具有潜在生物活性的物质 N-(1-异丙基-2-羧基-4-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯-3-羧基)-N'-芳基(硫)脲。探索了目标产物的合成和纯化方法, 并利用 TLC、IR、UV、MS、 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  对目标产物进行了分析和结构表征。

其次, 在对甲苯磺酸催化下, 将 TMA 与异辛醇反应, 合成了一种新型的类增塑剂物:  $\alpha$ -蒎烯-马来二酸二异辛酯。利用正交试验确立了合成的最优工艺条件: TMA 与异辛醇摩尔比 1:3.5, 反应温度 130 $^{\circ}$ C, 反应时间 180min, 催化剂用量 1.0% (以 TMA 质量计), 酯化率在 93%以上。采用 TLC、IR、MS、 $^1\text{H-NMR}$  对目标产物进行了分析和结构表征。此外, 还采用微波辐射法合成了  $\alpha$ -蒎烯-马来二酸二异辛酯, 与传统加热法相比, 反应时间缩短至 30min, 酯化率达 91%, 而且产品色泽更浅。

再次，在无催化剂下，将 TMA 与二乙醇胺反应，直接合成  $\alpha$ -蒎烯-马来酰胺基乙醇，探索了较佳的工艺条件：酸酐与二乙醇胺摩尔比为 1:2.2，反应温度 140℃，反应时间 4 h，收率达 81%以上。从目标产物的临界胶束浓度 CMC(为  $0.3 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时表面张力为  $\sigma_{\text{CMC}}=32.0 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 可知，所制备的目标产物具有良好的表面活性。

**关键词：** $\alpha$ -蒎烯； $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物(TMA)；TMA 衍生物；  
合成

## STUDY ON SYNTHESIS OF $\alpha$ -PINENE-MALEIC ANHYDRIDE ADDUCT AND ITS NOVEL DERIVATIVES

### ABSTRACT

Firstly, 1-isopropyl-4-methyl-bicyclo [2.2.2]-oct-5-ene-2, 3-dicarboxylic anhydride ( $\alpha$ -terpinene-maleic anhydride adduct, TMA) was prepared via isomerization of  $\alpha$ -pinene and Diels-Alder reaction with maleic anhydride in the presence of DLB as catalyst. The main Influence factors were studied and the optimal conditions were found by orthogonal experimental design to be as follows: dosage of catalyst DLB 3.5% (based on the weight of  $\alpha$ -pinene), reaction temperature 145°C, reaction time 1.0 h, molar ratio 1.4:1 ( $\alpha$ -pinene: maleic anhydride). As a consequence, the yield of TMA (88.2%) was up to the level in literature. Furthermore, the reaction time (1.0h) was shortened three times and the purity (92.7%) increased by 7% at the optimal conditions compared with that in literature. Besides, the TMA product was analyzed and characterized by IR, TLC, GC and GC-MS methods.

Secondly, N-(1-isopropyl- 2-carboxyl-4-methyl-bicyclo[2.2.2]-oct-5-ene-3-carbonyl)-N'- aryl-(thio) ureas were synthesized by the reaction of TMA with substituted phenyl (thio) ureas under solvent-free condition. Meanwhile, the synthetic methods and purification means were also investigated. The four prepared novel TMA derivatives which may have potential biological activities were analyzed and characterized with TLC, IR, UV, MS, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR methods.

Thirdly, di-2-ethylexyl  $\alpha$ -pinene-maleate which may be a kind of novel plasticizer was synthesized from TMA and isooctyl alcohol using toluene-*p*-sulfonic acid as catalyst. The optimal conditions were obtained by using the orthogonal experimental design to be as follows: molar ratio 1:3.5 of TMA to isooctyl alcohol, reaction temperature 130°C, reaction time 180min, catalyst dosage 1.0% (based on the weight of TMA). The esterification rate amounted to 93.0% under the optimal conditions. The target product was analyzed and characterized by TLC, IR, MS and <sup>1</sup>H-NMR methods. Besides, di-2-ethylexyl  $\alpha$ -pinene-maleate was also synthesized under microwave irradiation. The result showed that it was more light-coloured with the esterification rate of 91. 0%

within the reaction time of 30 min comparing with the product synthesized by traditional heating method.

Finally,  $\alpha$ -pinene-maleamide ethanol, a kind of novel nonionic surfactant was prepared by TMA and diethanolamine with no use of catalyst. The optimal synthetic conditions were investigated and found to be as follows: molar ratio 1:2.2 of TMA to diethanolamine, reaction temperature 140°C, reaction time 4 h. The yield was above 81%. It can be concluded from the critical micelle concentration (CMC) of the target product (CMC=0.3 $\times$ 10<sup>-1</sup>mol·L<sup>-1</sup>, corresponding surface tension  $\sigma_{\text{CMC}}$ = 32.0mN·m<sup>-1</sup>) that  $\alpha$ -pinene-maleinamide ethanol has satisfying surface activity.

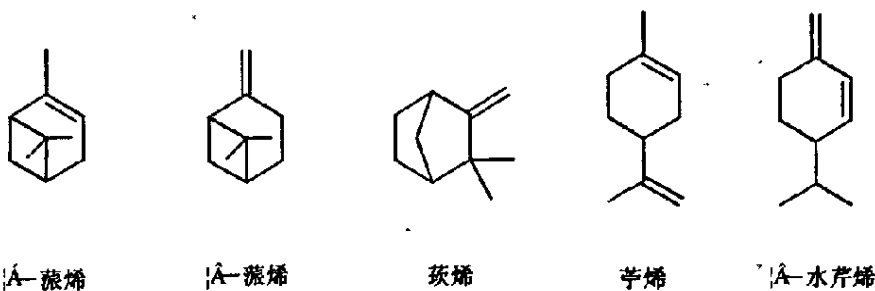
**KEY WORDS:**  $\alpha$ -pinene;  $\alpha$ -pinene-maleic anhydride adduct (TMA);  
TMA derivatives; synthesis

## 第一章 绪论

### 1.1 松节油概述

#### 1.1.1 松节油的组成和性质

松节油是指松脂中除树脂酸外的另一部分液体萜烯混合物，通式为 $(C_5H_8)_n$ 的链状或环状烯烃类物质。松节油的组成因树种、原料、加工等的不同而各异。目前生产的松节油有脂松节油、木松节油和硫酸盐松节油。因松节油的品种不同，萜烯含量各异，但 $\alpha$ -蒎烯在各种松节油中的含量都超过60%，它是一种重要的天然生物资源<sup>[1]</sup>。我国主要生产马尾松松节油，主成分是 $\alpha$ -蒎烯和 $\beta$ -蒎烯，两者含量高达90%以上。此外尚含2%左右的蒎烯，2%左右的苧烯，以及不足2%的 $\beta$ -水芹烯<sup>[2]</sup>。我国木松节油和硫酸盐松节油产量很少。



松节油是无色透明、具有独特芳香气味的液体，味微苦而辛，本身是一种优良的溶剂。松节油不溶于水，易挥发干燥、易燃且对皮肤有轻微刺激性和较强的穿透作用。松节油长时间放置后被空气氧化使其颜色由原来的无色逐渐加深变为淡黄色。松节油在储存中会出现温度突然升高而自燃的现象，这是由于松节油的氧化引起的。在氧化过程中，萜烯过氧化物超过常态水平，它在积累过程中发生过氧化物分解，放出热量使其它的过氧化物分子再分解，而分解的产物又促使聚合的发生，再放出热量，此类反应的放热量为292—418kJ/kg·h，从而有可能引起爆炸的危险，所以，要特别注意保存的环境<sup>[3]</sup>。

松节油由各种萜烯混合物组成，它可以提供 $C_{10}$ 或 $C_{15}$ 分子骨架，并同时提供多元环及桥环、环外或环内双键等，因此其化学反应取决于萜烯双键和环的存在而能发生

的多种反应,包括异构化、氧化、热解、加成、酯化、氢化、脱氢、聚合等,这构成了松节油精细化学利用的基础。因松节油具有活泼的化学反应性能,同时又是丰富的可再生资源,故是难得的天然化工原料,特别在合成香料及其他功能性物质方面起着十分重要的作用,世界上现今已开发松节油合成香料及其他功能产品数百种<sup>[4]</sup>。

### 1.1.2 松节油生产和深加工现状

松节油是具有重大经济价值的可再生资源。全世界年产松节油25万t左右<sup>[5]</sup>,美国的年产量保持在10万t左右,其中硫酸盐松节油占生产总量的96%,中国年产松节油在5-6万t,绝大多数为脂松节油,占世界脂松节油产量的一半。用于生产松香松节油的主要树种是马尾松,其次有云南松、思茅松、湿地松、南亚松、加勒比松、油松等。松节油产量较高的国家还有俄罗斯、南美、斯堪的那维亚等国。由此可见,我国是世界上产松节油最多的国家之一,广西松节油产量约占全国产量的35%,是全国产松节油最多的省区。

广西作为全国松节油的主产区,应该更深入地开展松节油的深加工研究,将初级产品转化为高附加值产品,进一步扩大我区松节油的应用范围,创造更好的经济效益。此外,开发出中国特色的松节油深加工产品,不仅对促进国家和我区地方经济的发展具有非常重要的现实意义,而且它的有效开发利用对于我国实施天然林保护工程、水源生态林建设工程等重要林业工程具有积极的促进作用<sup>[3]</sup>。

松节油只有经过深加工,才能更好地开发利用,升格成为高经济价值的产品。在国外,尤其是发达国家,松节油几乎全部作为化工原料使用,作为最终产品应用已基本成为历史,而在国内的现状是仍有一部分松节油(或单离成分)直接作为最终产品使用,如用于医药、溶剂、调香等。美国在松节油深加工方面居世界领先地位。早在80年代末、90年代初,美国就采用大化学的先进工艺深加工松节油。两个主导的林化公司“SCM Glidco Organics Corp.”和“Union Camp. Corp.”产品目录中,以松节油为基料的就有200-500种香料产品<sup>[6]</sup>,其深加工出现几种趋向:(1)以 $\beta$ -蒎烯为基料合成香料。用 $\beta$ -蒎烯可高得率地制得脂肪族萜烯-香叶烯,用香叶烯可合成脂肪族单萜醇-橙花醇、香叶醇、芳樟醇。对这些醇氢化,可得到香茅醇。香茅醇本身在精馏以后可成为高质量的香料产品。香茅醇的一个应用趋向是制备香茅醛及其转化产品。香叶醇脱氢得到柠檬醛,柠檬醛可用来制得紫罗兰酮。香叶烯的另一种应用趋向是制得带有双键共轭系统的叔醇。(2)  $\alpha$ -蒎烯为基料合成香料。香料有三种合成路径,分别经历别罗勒烯、蒎烷和茨烯三类重要的中间体。(3)以松节油为基料制得合成产品和化学药剂

[7]。美国松节油深加工水平达到97%<sup>[1]</sup>，产品每年的销售额高达数十亿美元，其中美国SCM公司已建成世界上第一条用 $\alpha$ -蒎烯生产芳樟醇的大规模生产线。

美国的SCM、Gliden Union和IFF公司利用松节油分别生产具有草香、果香、木香等香型的数百种香料。俄罗斯对松节油的加工研究较晚，近年来主要加工产品有萜烯树脂，其次有一些合成松油醇等传统产品，并合成一些薄荷醇、芳樟醇、马鞭烯酮和乙酸异龙脑酯香料产品。日本利用松节油合成萜烯树脂和合成香料的研究和生产发展很快，如日本荒川公司生产经营的萜烯酚树脂、马林酸树脂、改性酚醛树脂等；日本的高砂香料厂具有松节油系统加工合成香料系列产品。

国际上松节油主要用于合成许多高附加值的产品，如香料、选矿用的松油醇、用作增粘剂的合成树脂和杀虫剂。其中香料产品最为丰富，其次就是合成各种具有生物活性的产品。而一些价值较低或具有一定污染的产品已经逐步被淘汰或被转移到较不发达地区进行生产。研究工作不断深入，新工艺、新技术不断出现，松节油利用可谓经久不衰。国外用松节油合成的香料品种丰富，主要采用多品种、大规模的战略，以实现规模效益。一般情况下，一个公司能提供几十种，甚至百余种以松节油为原料合成的香料品种。

在松节油合成药物方面，除松油醇、樟脑、冰片以外，最有代表性的应是薄荷脑、维生素E和维生素K等高附加值产品。这也是国外多年来大力投入进行研究和开发的结果。从国外几十年来松节油精细化学利用方面的研究和发展情况来看，其发展的道路对我国的相关应用具有积极的参考和指导意义：一些附加值较低的产品已经被逐步放弃或被转移到不发达地区进行生产，如合成松油醇、合成樟脑等；松节油精细化学利用的有些产品由于生产过程复杂，技术先进，附加值很高，国外公司往往进行垄断生产，基本上不扩散或转移其生产技术，如合成左旋薄荷脑、维生素E的关键中间体异植物醇、维生素K的关键中间体植物醇等。目前，高级的新型香料的开发也是松节油利用的发展方向之一，主要目的是使丰富的松节油资源发挥更大的经济效益，但国外有关松节油精细化学利用的研究和开发工作，重心已经转移到了合成具有各种生物活性的功能产品之上。几个正在研究开发的种类：除草活性物质，如单萜酰胺类；驱避活性物质，如单萜二醇等；昆虫引诱活性物质，如孟二烯醇-4；杀菌活性物质，如萜烯基季铵盐。

我国松节油利用的最大途径是合成松油和松油醇系列产品的生产。松油醇具有紫丁香香气，广泛用作日用调香、杀菌、清洗剂以及涂料溶剂。选矿用合成松油中松油

醇的含量为50%左右, 其它系列产品的松油醇含量可有60%, 75%, 85%等品种, 药用和香料级松油醇含量要求较高, 一般为95%<sup>[8]</sup>。我国年产松油醇近5000吨, 基本上是采用传统的硫酸两步法进行生产, 该法存在得率低、能耗大、设备腐蚀严重、副产品销路有限等问题, 严重制约了企业的生产和经济效益。广东德庆林产化工(集团)股份有限公司试验采用相转移催化剂催化水合一步法合成松油醇, 此工艺已进行工业化生产<sup>[9]</sup>。松油是生产松油醇的副产物, 松油是有色金属选矿用的起泡剂, 全国生产的厂家很多, 不仅林化厂生产、香料厂和选矿药剂厂均有生产。合成松油作为选矿用浮选剂具有广谱性, 相比于其它浮选剂, 成本较低。

樟脑是松节油深加工主产品之一, 全国合成樟脑的厂家生产能力已超过万吨, 国内市场销售量不大, 主要依赖出口, 我国合成樟脑的生产已占世界产量的70%以上, 估计近年内国内外樟脑销售市场不会有大的变化。合成冰片是松节油深加工的重要产品之一。一般内销和外贸的数量基本相近, 在国内冰片主要用于医药方面。在冰片合成生产方面, 我国研制成功了直接水合的新工艺。我国萜烯树脂的生产仅有聚 $\alpha$ -蒎烯萜烯树脂, 其软化点在80-130℃之间。近年来, 生产能力不断扩大, 产量超千吨。我国萜烯树脂生产产量发展快, 但和国外相比产品质量尚有一定的差距, 如颜色深, 品种少。近年来有少量萜烯酚树脂和萜烯酚醛树脂的生产。

合成维生素E的各条路线中, 以松节油路线最有希望, 其生产成本较低, 没有或很少有三废。芳樟醇是松节油经加氢、氧化、裂解分馏后所得的一种重要的精细化工原料, 是合成维生素E的中间体, 是香料工业的基础原料。1997年广西梧州松脂厂从 $\alpha$ -蒎烯合成芳樟醇工业化生产项目通过了鉴定和验收, 宣布了中国成为世界上第二个拥有用 $\alpha$ -蒎烯合成芳樟醇工业化生产技术的国家, 为我国松节油深加工开发树起了一个里程碑。该厂年产芳樟醇500吨, 产品优级率达到100%<sup>[10]</sup>。

松节油是天然精油的最大品种, 可以用来合成一系列的香料品种。这方面我国技术力量薄弱, 至今未形成拳头或特色产品。中国松节油深加工水平远远落后于世界先进水平, 而广西在松节油深加工成高附加值产品方面刚刚步入正轨, 产量还不是很大, 这对有60多家松节油生产厂的我区来说, 是非常不相称的。目前, 松节油作为原料进行深加工, 其开发能力仅能消化18%的松节油, 产品附加值仅为国外的1/5<sup>[11]</sup>, 这就使得其经济效益没有得到充分的发挥。因为是初级产品, 档次不高, 应用范围受到限制, 远远不能适应市场的需要, 给松节油扩大生产带来了影响, 也影响了林农们再扩大种植松树的积极性。



松节油是非常宝贵的可再生化工原材料, 现今已成为精细化工、合成工业的重要原料, 广泛用于香料、涂料、橡胶、油墨、胶粘剂和医药工业中。我们要发挥广西极其丰富的优势资源, 就要不断开发出高附加值、高利润的产品, 借鉴国外的先进经验, 大力加强萜烯类化学的应用基础研究, 开发出各种有价值的松节油基新型精细化学品, 为松节油的深加工探索新的途径。

## 1.2 $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物(TMA)及其衍生物的研究进展

松节油的主要成分  $\alpha$ -蒎烯发生异构后可生成含有共轭双键的六元环结构的  $\alpha$ -蒎品烯( $\alpha$ -松油烯), 它的共轭双键的利用可以合成许多有意义的化工产品或是中间体。如它与甲基乙烯基酮(丁烯酮)发生 Diels-Alder 反应可得到一双环酮, 它具有木香和香柠檬样的香气, 是一种较好的定香型香料<sup>[12]</sup>。 $\alpha$ -蒎品烯除了可以合成香料外, 还可与顺丁烯二酸酐进行双烯的 Diels-Alder 加成, 生成  $\alpha$ -蒎品烯-马来酸酐加成物(简称为 TMA)<sup>[13-22]</sup>。TMA 具有活性酐键, 是重要的精细化工中间体, 可以开发出多种精细化学品。

波兰学者 Matynia Tadeusz 在七八十年代就以 TMA 为基础合成了一系列的环氧树脂及其固化剂, 并对其固化性能和工艺条件做了较多研究并取多项专利<sup>[23-33]</sup>。1971 年, Matynia Tadeusz 合成出 TMA 基缩水甘油酯型环氧树脂, 将松节油与马来酸酐在磷酸催化下边异构边加成生成 TMA, 再用氢氧化钾将其水解成钾盐, 最后在季铵盐催化下和环氧氯丙烷或甲基环氧氯丙烷生成环氧树脂。此后, 考虑到 TMA 基团中含有大体积异丙基, 一般认为异丙基的存在对固化反应空间位阻较大, 固化效果不好, 且反应速度慢, 于是将 TMA 用多元醇进行了酯化改性, 取得了令人瞩目的成果<sup>[19]</sup>。接着, Matynia Tadeusz 详细研究了乙二醇、丙二醇、丙三醇、二丙二醇和己三醇各种多元醇对 TMA 酯化改性后得到的固化剂性能, 结果表明多羟基化合物对 TMA 进行改性后延长了碳链, 避免了异丙基空间位阻效应, 而且分子结构中增加了羟基数量, 提高了树脂对材料的粘接性及树脂体的内应力; 改性后提高了固化材料的抗冲性能; 同时热性能及绝缘性能也有不同程度的提高。在各种多元醇中, 以甘油、乙二醇及丙二醇改性后得到的产品性能为最佳。基于此研究, Matynia 还将甘油和 TMA 酯化, 将其用于固化各种环氧树脂。

前苏联的白俄罗斯学者 Degtyarenko Anna S. 用乙醇胺中和 TMA 合成水溶性杀菌剂<sup>[34-35]</sup>; 近年日本学者 Nakahashi Manabu 等利用 TMA 与己二胺合成萜烯型双马来酰亚胺作为工程塑料的调节剂<sup>[36]</sup>; 国外一些学者还研究了 TMA 本身作为粘合剂、作为去除房子跳蚤的杀虫剂<sup>[37]</sup>、以及作为木材防腐剂<sup>[38]</sup>的应用等。近年来, 国内学者高南等

将 TMA 与环氧氯丙烷反应合成环氧树脂<sup>[39]</sup>, 将其用于绝缘漆, 绝缘性能优良, 击穿强度高达 85. kV/mm, 体积电阻系数达  $1.8 \times 10^{15} \Omega/\text{mm}$ 。环氧树脂合成中大多采用季铵盐作为开环催化剂, 若同时加入与季铵盐电性相反的叔胺 ( $R_3N$ ) 作为催化剂, 则  $\text{CH}_2\text{-O}$  键将更弱, 有利于开环反应, 提高环氧值。Matynia 和高南<sup>[40]</sup>用季铵盐和 2, 4, 6-三(二甲胺甲基)苯酚催化体系, 取得了满意的效果, 环氧值由 0.30 提高到 0.36。此外, 高南还把 TMA 与 DA (4, 4-二氨基二苯甲烷或乙二胺) 合成萜烯型双马来酰亚胺 (TBMI)<sup>[41]</sup>; 周永红等合成了一系列的松节油酰亚胺作为杀虫增效活性剂<sup>[42]</sup>; 周文富等利用 TMA 与多元醇, 油酸等合成新型的 TMA 醇酸树脂<sup>[43]</sup>; 赖文忠等还合成了新型的紫外光固化的 TMA 环氧丙烯酸树脂<sup>[44]</sup>。

从国内外的研究概况上看, 由于 TMA 分子引入了松节油萜烯基, 而且本身具有活性酰键, 决定了其可以利用丰富的松节油开发更多用途的新型精细化学品, 前景非常广阔。

### 1.3 本文的研究设想

许多含氮衍生物, 如硫脲、脲、酰胺等具有很强的生物活性, 可作杀菌剂、杀虫剂、植物生长调节剂、除草剂<sup>[45]</sup>。而酸酐通过 N-酰化反应可以合成含氮活性衍生物。如邓文礼等研究了邻苯二甲酸酐和马来酸酐与取代苯(硫)脲的单酰化反应<sup>[46-47]</sup>; 谢文武亦研究了松香马来酸酐与取代苯脲的单酰化反应<sup>[45]</sup>。考虑到 TMA 的活性基酰键合成生物活性松油基衍生物极少有报道, 因此本文研究将含氮活性基团引入, 通过 N-酰化反应合成四种新型的具有潜在生物活性的 TMA 酰胺酸衍生物(1a-1d), 旨在开发酰基(硫)脲类的农药新产品。

增塑剂是指在塑料、橡胶工业中能增加加工成型时的可塑性和流动性, 并使成品具有柔韧性的一类有机物。一般要求无色、无毒、无臭、互溶性好且挥发性小。最常见的是邻苯二甲酸酯类, 占据了增塑剂中 80% 以上。而邻苯二甲酸酯类中以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)应用最为广泛。TMA 的二酯类在结构上与邻苯二甲酸酯类有相似之处, 是代替邻苯二甲酸酯类作增塑剂的一个新途径<sup>[13]</sup>。本文通过对 TMA 酯化, 旨在开发出类 DOP 的增塑剂, 增加松节油基的新型精细化学品, 开发塑料助剂新品种。

TMA 的分子结构中的萜烯基与脂肪酸的长链烃基一样具有疏水性, 而分子中的酰键的活性基团很容易引入亲水基团, 故 TMA 可作为开发一系列新型的表面活性剂的重要中间体。本文通过 TMA 引入亲水性强的羟基、酰胺基两个基团, 因有机胺对金属有防锈作用, 故此类表面活性剂有望作为防锈剂、分散稳定剂、润湿剂、润滑剂等<sup>[48]</sup>。

本文研究的总体思路是，先从  $\alpha$ -蒎烯出发，探索制备高收率、高纯度 TMA 的新工艺，为进一步合成 TMA 衍生物提供良好的中间体；然后将 TMA 进行化学改性，合成六种具有潜在功能的新型化合物。本课题旨在开发松节油基新型精细化学品，为广西极其丰富的优势资源—松节油的深加工探索新的途径。

## 参考文献

- [1] 刘玉春. 美国松节油的生产利用和市场[J]. 林产化工通讯, 1992(6): 34-37
- [2] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 第2版. 北京: 中国林业出版社, 1996
- [3] 赵振东, 刘先章. 松节油的精细化学利用(w)-国内外现状及发展动向[J]. 林产化工通讯 2002, 36(2): 37-42
- [4] 赵振东, 刘先章. 松节油的精细化学利用(1)-松节油及其精细化学利用基础[J]. 林产化工通讯 2001, 35(1): 42-47
- [5] 刘玉春. 世界松节油的生产 and 消费[J]. 林产化工通讯, 1998(1): 14
- [6] 刘玉春. 欧美松节油的深加工[J]. 林产化学工业, 1994, 14(特刊): 159-163
- [7] 刘玉春译. 美国松节油二次加工的趋向[J]. 林产化工通讯, 1993(2): 41
- [8] 林业部林产工业公司松香、松节油再加工产品市场调查组. 松香、松节油再加工产品市场调查报告[J]. 林产化工通讯, 1990, 24(4): 5-11
- [9] 荣德美. 相转移催化剂在合成松油醇中的应用[J]. 林产化工通讯, 1996(2): 15
- [10] 黄永平. 我国松节油深加工开发的里程碑[J]. 林产化学与工业, 1985, 5(2): 31
- [11] 黄知清, 覃勇, 杨春波. 松节油的研究进展及广西发展前景[J]. 广西化纤讯, 2001, (1): 37-48
- [12] 贺近恪, 李启基. 林产化学工业全书(第2卷)[M]. 中国林业出版社. 1997: 1389
- [13] 夏建汗, 哈成勇.  $\alpha$ -蒎烯与马来酸酐异构/Diels-Alder反应的进展[J]. 广州化学, 1998(1): 51-55
- [14] 林中祥, 王阿法, 马吉玲. 碘催化双戊烯合成蒎烯马来酸酐加和物[J]. 林产化工通讯, 1996, (4): 11-12
- [15] 周永红, 王延, 宋湛谦.  $\alpha$ -水芹烯-马来酸酐加成物(PM)及N-烷基亚酰胺(PMR)的制备[J]. 林产化学与工业, 1994, 14, 特刊: 61-66
- [16] 于世涛, 宋湛谦. 固体超强酸 $\text{SO}_3/\text{TiO}_2$ 催化合成蒎烯-马来酸酐加和物的研究[J]. 精细化工, 1999, 16(1): 34-37
- [17] 周永红, 谢晖, 宋湛谦. 松节油酰亚胺的合成、鉴定及杀虫增效活性[J]. 林产化学与工业, 2001, 21(3): 6-10
- [18] 周永红, 李英春, 陈震, 等. 内和外N-烷基酰亚胺的杀虫增效活性研究[J]. 化学世界, 2000, (6): 310-312
- [19] 万嵘, 宋湛谦. 松节油在环氧树脂中的应用[J]. 林产化工通讯, 1997, (2): 3-6
- [20] 林中祥. 磷酸催化工业双戊烯与顺丁烯二酸酐加成反应[J]. 广西化工, 1997, 26(3): 16-18
- [21] 哈成勇, 胡建中. 稀土金属衍生物催化合成蒎马加成反应的研究[J]. 化学工程师, 1996, (3): 10-12
- [22] 周永红, 宋湛谦. 松节油类农药增效剂系列产品开发[J]. 精细与专用化学品, 2001, (5): 13-14
- [23] Matynia Tadeusz. Epoxy resins based on glycidyl esters [P]. Pol. PL110 79, 1981-9-30.
- [24] Matynia Tadeusz. Removal of acid catalyst, in particular phosphoric acid, from a reaction product of compounds containing conjugated system of double bonds with maleic anhydride [P]. Pol. PL139 443, 1987-8-31.

- [25]Matynia Tadeusz. Hardening of epoxy resin compositions [P]. Pol.PL129 725, 1985-11-15.
- [26]Matynia Tadeusz, Bartrik Teresa. Hardening epoxy resins [P].Pol.108 656, 1980-11-31.
- [27]Matynia Tadeusz Manufacture of maleated turpentine ester hardener for epoxy resins [P]. Pol.PL142 389, 1988-3-15.
- [28]Matynia Tadeusz Diels-Alder adducts of terpene hydrocarbons as liquid anhydride curing agents for epoxy resins [J]. Part I. Studies of properties of dian epoxy resins. Polymery (Warsaw) 1976, 21(9):404-408.
- [29]Bartrik Teresa, Matynia Tadeusz, Kisiel Leszek [P]. Curing agent for epoxy resins. Pol.PL123 360, 1984-3-31.
- [30]Furmaniak Maria, Matynia Tadeusz, Urban Jerzy, Gorniak Elzbieta. Epoxy composition for pressure-injection molding [P]. Pol.PL120 951, 1984-1-10.
- [31]Matynia Tadeusz Hardener for epoxy resins [P]. Pol.PL129 726, 1985-8-30.
- [32]Matynia Tadeusz. Diels-Alder adducts of terpenic hydrocabons as products for synthesis of curing agents and epoxy resins [J]. Polymery (Warsaw) 1980, 25(6-7):227-30
- [33]Matynia Tadeusz. Curing of epoxy resins [P].pol.1974
- [34]Degtyarenko Anna S, Antonovich Igor V, Bitkins Tatyana A, Vyrodova Valentina V. Preparation of a water-soluble antiseptic[P]. U.S.S.R. SU 1 759 830, 1992-9-7.
- [35]Degtyarenko Anna S, Kachеровskaya Frida B, Vorkov Valerij G. Method for manufacture of maleated terpenic hydrocarbon-a starting material for preparation of a water-soluble antiseptic[P]. U.S.S.R. SU 1 768 577, 1992-10-15.
- [36]Nakahashi Manabu, Shimokado Ryuichiro. Diimide compounds for modifiers of engineering plastics, general purpose reings, and biodegradable plastics [P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2003212849 A2, 2003-7-30
- [37]Akiyama Takeshi, Chiho Satoshi. Pesticides for controlling house fleas [P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2002193803A2, 2002-7-10
- [38]Lwakawa Toru, Kobayashi Tomonori, Morikawa Toshiyuki. Wood presservatives containing terpene-maleic anhydride adducts and natural fungicidal and insecticidal components [P]. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2002363006 A2, 2002-12-18
- [39]高南, 孟佳伦, 王秋萍, 等.  $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物及其应用的研究[J]. 林产化学与工业, 1986, 6(2): 9-18
- [40]高南, 潘鹏程, 郁文.  $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物同分异构体的研究—分离与性能[J]. 应用科学学报, 1994, 12 (1): 61-66
- [41]高南, 王明谓, 朱克奇, 等. 蒎烯双马来酰亚胺(TBMI)的研究[J]. 林产化学工业, 1992, 12 (2):121-126
- [42]周永红, 王延, 宋湛谦.  $\alpha$ -蒎烯合成杀虫增效剂的研究[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(3):1-11
- [43]周文富, 贾德民. 油酸接枝 TMA 多嵌段聚酯树脂[J]. 涂料工业, 2000(8):8-11
- [44]赖文忠, 肖旺钊, 周文富. 新型紫外光固化 TMA 环氧丙烯酸酯树脂性能研究[J]. 三明高等专科学校学报, 2001, 18 (2): 44-48

- [45]谢建武. 松香基衍生物的合成及其在手性分离中的应用研究. 广西师范大学硕士研究生学位论文, 2004. 5
- [46]邓文礼, 单书香. 丁烯二酸酐与取代苯脲和取代苯硫脲的单酰化[J]. 四川化工, 1992, (1): 6-9
- [47]邓文礼, 单书香. N-(取代苯胺基硫代甲酰基) 邻苯二甲酰胺酸的合成[J]. 有机化学, 1993, 13: 72-74
- [48]张秀香. TMA-酰基非离子表面活性剂的合成及应用[J]. 日用化学工业, 1998, (2):11-13

## 第二章 $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物(TMA)的合成研究

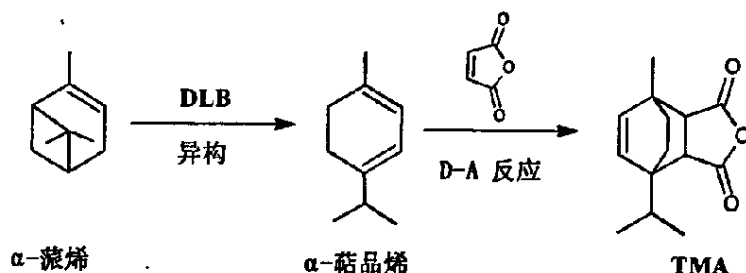
### 2.1 引言

合成 TMA 的途径总体来说分三种：1. 双戊烯催化异构后与马来酸酐反应<sup>[1-2]</sup>；2.  $\alpha$ -蒎烯催化异构成  $\alpha$ -蒎品烯，然后再与马来酸酐反应<sup>[3]</sup>；3.  $\alpha$ -蒎烯异构与其异构产物的异构同时与马来酸酐反应<sup>[4-5]</sup>。方法 1 是利用工业双戊烯合成 TMA 的有效方法；方法 2 的操作较复杂，第一步异构的产物须进行有效的分离，造成原料的利用率不高，产率相对较低，且所需要的设备增多；方法 3 是目前有效利用  $\alpha$ -蒎烯一步合成 TMA 的主流方法，该法不仅减少了一些分离的程序，而且 TMA 的产率、色泽等都很好。最常用的催化剂是无机酸、有机酸和固体超强酸，无机酸和有机酸催化合成 TMA 是较成熟的方法，但存在设备腐蚀、产品颜色较深、催化剂与产物分离较困难等问题，需要进一步改进；固体超强酸常见的是  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ，其突出特点是具有较高地催化活性、催化剂容易与反应产物分离、可再生重复利用<sup>[6]</sup>，但它也存在制备和再生过程较复杂、活性逐渐下降等问题。其它的催化剂还有无机氧化物、阳离子树脂等，但成本过高或催化活性仍比较低。可见，研制高效、安全、廉价的催化剂，并进一步改善合成 TMA 的工艺条件，是尚待进一步研究的课题。

本文在大量预实验的基础上，筛选出一种高效价廉的复合催化剂 DLB 来合成高收率、高纯度的 TMA，同时采用正交试验得到了最佳合成工艺条件，并且首次利用 GC-MS 对 TMA 样品的化学成分进行了全分析。

### 2.2 实验部分

在无溶剂的条件下，以 DLB 为催化剂， $\alpha$ -蒎烯异构成  $\alpha$ -蒎品烯同时与马来酸酐发生 D-A 加成反应，合成 TMA。反应示意图如下：



### 2.2.1 主要原料, 试剂及仪器

$\alpha$ -蒎烯 (广西梧州松脂股份有限公司, GC 含量 97.36%); 催化剂 DLB: 自制; 顺丁烯二酸酐 (AR, 市售); N, N-二甲基苯胺 (AR); 薄层层析硅胶 H (CP, 青岛海洋化工有限公司); 电动搅拌器 (杭州仪表电机厂); ZXZ-0.5 型旋片式真空泵 (浙江黄岩宁溪医疗器械厂); KQ-C 型玻璃仪器气流烘干机 (巩义市英峪予华仪器厂); ZNHW 型电热套 (巩义市英峪予华仪器厂); DE-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市英峪予华仪器厂)。

Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); HP6890 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司); GCMS-QP5050A 型气相色谱-质谱-计算机联用系统 (日本岛津公司)。

### 2.2.2 $\alpha$ -蒎烯的 GC 分析

GC 分析条件: 毛细管柱为 HP-1 (30m $\times$ 0.53mm $\times$ 0.88 $\mu$ m); 程序升温为 80 $^{\circ}$ C (3min)  $\xrightarrow{1^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  230 $^{\circ}$ C (4min); 高纯 N<sub>2</sub> 载气、H<sub>2</sub>、空气流速分别为 45、30、300ml/min; 汽化室与检测器温度为 250 $^{\circ}$ C; 分流比为 50:1。

### 2.2.3 TMA 的合成与纯化

在带有电动搅拌器, 热电偶外探头, 回流冷凝管和恒压滴液漏斗的 250mL 四口烧瓶中加入 40g 的马来酸酐, 电热套加热至马来酸酐熔融后, 搅拌升温至 145 $^{\circ}$ C, 加入一定量的 DLB 催化剂, 同时缓慢滴加过量的  $\alpha$ -蒎烯, 此时开始计时。反应过程中, 控制滴加速度, 约 30-40min 内滴加完毕, 并充分搅拌反应体系, 保温一定时间后, 用 N, N-二甲基苯胺检验至无红色出现后停止反应。降温, 除去催化剂, 用 10% NaCl 洗涤粗产物后再用蒸馏水洗 2-3 次。在真空度为 0.096-0.098MPa 下减压蒸馏出未反应的蒎烯, 真空干燥后得浅黄透明的粘性液体。

### 2.2.4 正交试验

表 2-1 因素与水平

Table 2-1 List of the factors and levels

水平 level	A	B	C			D
	反应温度 ( $^{\circ}$ C) reaction temperature	催化剂种类 catalyst variety	催化剂用量 (%) catalyst dosage			反应时间 (h) reaction time
			B1	B2	B3	
1	135	HCl/36%-38%	1.0	1.0	0.5	1.0
2	145	DLB 复合催化剂	1.5	2.0	1.0	1.5
3	155	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	2.0	3.0	1.5	2.0

根据对磷酸、DLB、对甲苯磺酸、盐酸等催化剂的探索试验, 选取后三者为催化剂, 选取反应温度 (A)、催化剂种类 (B)、催化剂用量 (C)、反应时间 (D) 作为四个因



素, 并对各个因素设计三个水平 (见表 2-1), 以 TMA 收率和对马来酐存在的检验结果为指标, 选用  $L_9(3^4)$  正交表进行正交试验, 正交试验数据与分析见表 2-2。

表 2-2  $L_9(3^4)$  正交试验数据与分析

Table 2-2 Experimental results and data analysis of the orthogonal design  $L_9(3^4)$

实验号 trial No.	A/ $^{\circ}\text{C}$	B	C/%	D/h	收率(%) yield	检验 verification
1	135	HCl/36%-38%	1.0	1.0	60.2	(+)
2	135	DLB 复合催化剂	2.0	1.5	67.1	(-)
3	135	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	1.5	2.0	74.2	(-)
4	145	HCl/36%-38%	1.5	2.0	61.6	(+)
5	145	DLB 复合催化剂	3.0	1.0	85.6	(-)
6	145	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	0.5	1.5	83.2	(-)
7	155	HCl/36%-38%	2.0	1.5	66.3	(+)
8	155	DLB 复合催化剂	1.0	2.0	74.1	(-)
9	155	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	1.0	1.0	79.9	(+)
$K_1$	201.5	188.1	217.5	225.7	552.2	
$K_2$	230.4	226.8	208.6	216.6		
$K_3$	220.3	237.3	226.1	209.9		
$K_1/3$	67.2	62.7	72.5	75.2		
$K_2/3$	76.8	75.6	69.5	72.2		
$K_3/3$	73.4	79.1	75.4	70.0		
级差 R	9.6	16.4	5.9	5.2		
优水平	$A_2$	$B_2$	$C_3$	$D_1$		
主次因素		$B>A>C>D$				

(+) 表示马来酐未消失, (-) 表示马来酐消失 (+) 表示马来酐消失不明显。

### 2.2.5 TMA 的 IR 分析

样品测试采用液膜法。

### 2.2.6 TMA 的 TLC 分析

用硅胶 H 铺板, 展开剂为 15% (w) 乙酸乙酯和 85% (w) 石油醚, 碘蒸气显色<sup>[3]</sup>。

### 2.2.7 TMA 的 GC 分析<sup>[4]</sup>

使用 HP-1 毛细管柱 (30m $\times$ 0.53mm $\times$ 0.88 $\mu\text{m}$ ), 载气为氮气。程序升温: 100 $^{\circ}\text{C}$  (2min)  $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  260 $^{\circ}\text{C}$  (4min); 流速为 30ml/min; 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ ; 进样 0.2 $\mu\text{L}$  (0.5g 样品/2ml 丙酮)。

### 2.2.8 TMA 的 GC-MS 分析

GC 分析条件: DB-1 毛细管柱 (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ ), 高纯氮气为载气, 汽化室温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ ; 程序升温 100 $^{\circ}\text{C}$  (2min)  $\xrightarrow{8^{\circ}\text{C}/\text{min}}$  260 $^{\circ}\text{C}$  (4min), 柱前压 50kPa, 分流比 50:1; 进样 0.6 $\mu\text{L}$  (0.5g 样品/2mL 丙酮)。

MS分析条件:电子轰击源(EI);电子能量70eV;界面温度250℃;倍增电压1.2kV;质量扫描范围35-600u;扫描间隔0.5s。

所得的质谱图直接与该机中的NIST数据库检出的标准图谱进行对比,并参考相关文献<sup>[7-8]</sup>进行定性。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 $\alpha$ -蒎烯的 GC 分析

从原料  $\alpha$ -蒎烯中分离出 6 种组分,主成分  $\alpha$ -蒎烯(保留时间为 9.035min) 的相对含量高达 97.36%,其次是蒎烯(1.65%)和  $\beta$ -蒎烯(0.46%)。

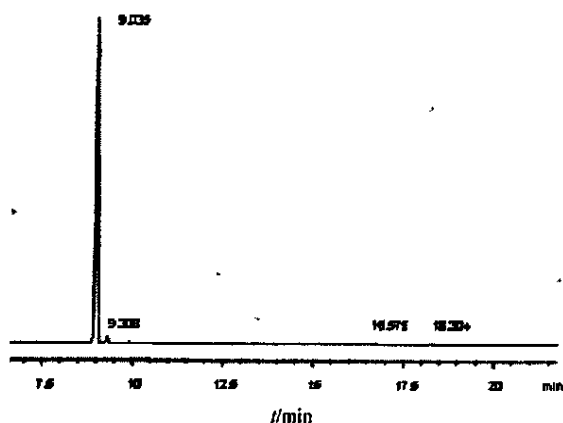


图 2-1  $\alpha$ -蒎烯的 GC 图

Fig.2-1 GC chromatogram of  $\alpha$ -pinene

### 2.3.2 优化条件的确定

从表 2-2 的结果可见,根据级差 R 大小,因素影响的主次顺序为:催化剂种类 (B) > 反应温度 (A) > 催化剂用量 (C) > 反应时间 (D)。催化剂种类是本合成试验的首要影响因素,在催化剂 B<sub>3</sub>(对甲苯磺酸加入助剂 C)和催化剂 B<sub>2</sub>(DLB 复合催化剂)下,TMA 收率最好,但用催化剂 B<sub>3</sub>所合成的 TMA 颜色较 B<sub>2</sub>时要深,且粘度也较大,可能是蒎烯二聚物含量增多,故选 DLB 为适宜催化剂,这时收率也最高。反应温度以 145℃为宜,温度过低或过高会导致副产物增多,收率偏低。催化剂用量增加,TMA 收率也增高,但增幅不大。而反应时间增加,收率反而有所减少,这可能是在长时间反应时副产物增多,可从颜色加深反映出来。最后确定最优组合为:A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>。

按照最优条件,进行二次调优实验,TMA 收率平均为 88.2%,纯度为 92.7%。故最后确定 TMA 最优合成条件为:在 DLB 复合催化剂下,反应温度 145℃,反应时间 1.0h,催化剂 DLB 用量 3% (以  $\alpha$ -蒎烯质量计),收率 88.2%,纯度 92.7%。(文献收率 85-90%,纯度 85%,反应时间 3.5-4h<sup>[4]</sup>)。

### 2.3.3 TMA 的 IR 分析

2961  $\text{cm}^{-1}$  和 2876  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为甲基和亚甲基的不对称和对称伸缩振动峰；1463  $\text{cm}^{-1}$  和 1372  $\text{cm}^{-1}$  分别为甲基的面内不对称弯曲振动和对称弯曲振动峰；1372  $\text{cm}^{-1}$  和 1386  $\text{cm}^{-1}$  有较强吸收，为异丙基面内弯曲振动峰；在 1834  $\text{cm}^{-1}$  和 1786  $\text{cm}^{-1}$  处出现的又尖又窄的峰为环酐羰基 C=O 伸缩振动，1221  $\text{cm}^{-1}$  为环酐 C-O 伸缩振动吸收峰，702  $\text{cm}^{-1}$  处为双键上的 C-H 的面外弯曲振动峰。这些红外光谱特征吸收峰有力地证明了 TMA 的生成。

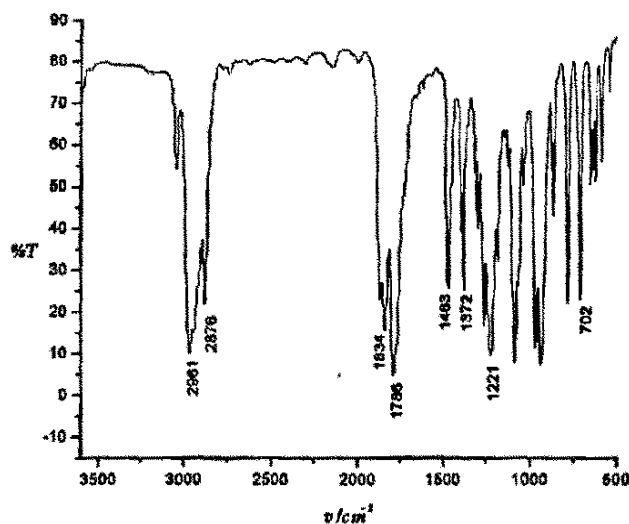


图 2-2 TMA 的 IR 谱图

Fig.2-2 IR spectrum of TMA

### 2.3.4 TMA 的 TLC 分析

碘显色的结果为单一的棕黄色点 ( $R_f \sim 0.60$ )，见图 2-3。

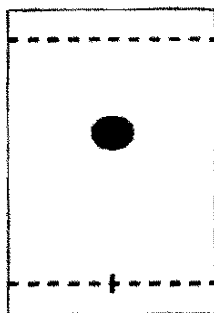


图 2-3 TMA 薄层色谱图

Fig.2-3 The Thin Layer Chromatogram of TMA

## 2.3.5 TMA 的 GC 分析

从样品 TMA 中分离出 8 种组分, 主成分 TMA (保留时间为 21.309min) 的相对含量达 92.78%。

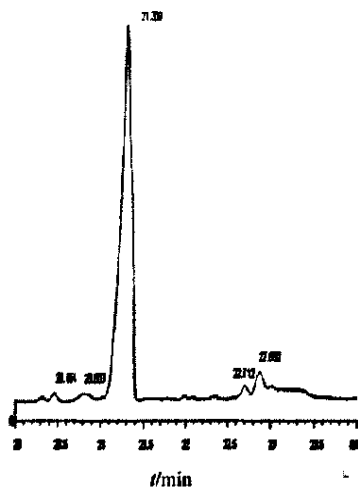


图 2-4 TMA 的 GC 图

Fig.2-4 The Gas chromatogram of TMA

## 2.3.6 TMA 的 GC-MS 分析结果

对样品 TMA 的总离子流色谱图 (TIC) 和质谱图 (MS) 进行分析, 其化学成分鉴定结果列入表 2-3。

表 2-3 样品 TMA 的 GC-MS 分析结果

Table 2-3 GC-MS analysis result of TMA

峰号 No.	保留时间 /min	化合物名称 Compound	分子量 M.W.	含量/% Content
1	13.533	1-异丙基-4-甲基-环己二烯-2,3-二羧酸酐	206	1.10
2	13.917	$\alpha$ -水芹烯-马来酸酐加成物 (PMA)	234	1.98
3	14.458	$\alpha$ -松油烯-马来酸酐加成物 (TMA)	234	90.57
4	15.185	萜烯二聚物	272	1.66
5	15.363	萜烯二聚物	272	2.32
6	15.788	萜烯二聚物	272	1.35
7	21.363	萜烯双马来酸酐加成物	332	0.67
8	23.792	萜烯二聚物-马来酸酐加成物	370	0.35

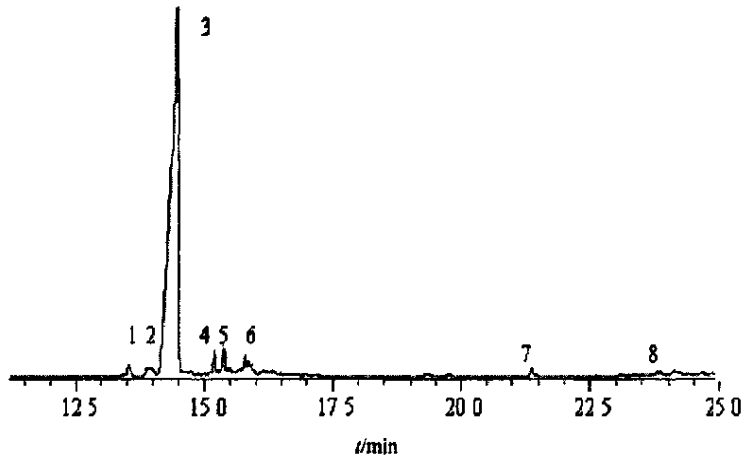


图 2-5 TMA 的 TIC 图

Fig.2-5 The total ion current chromatogram of TMA

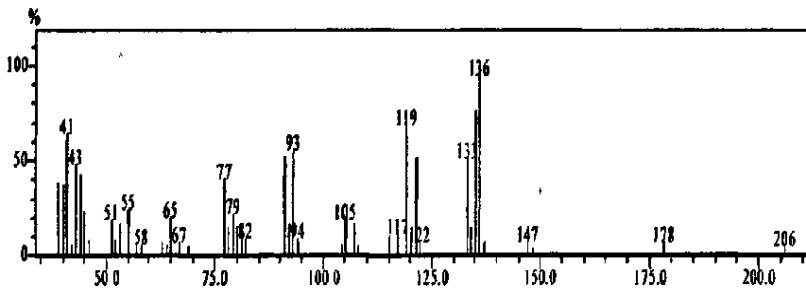


图 2-6 1-异丙基-4-甲基-5,6-环己二烯-2,3-二羧酸酐的 MS 图(1 号峰)

Fig.2-6 MS spectrum of 1-isopropyl-4-methyl-5,6-cyclohexadiene-2,3-dicarboxylic anhydride (Peak 1)

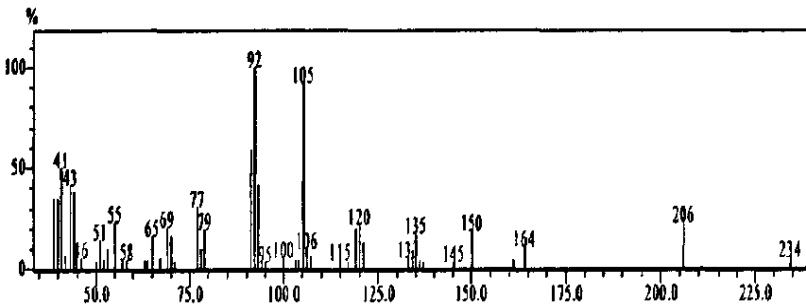


图 2-7  $\alpha$ -水芹烯-马来酸酐加成物 (PMA) 的 MS 图(2 号峰)

Fig.2-7 MS spectrum of 5-methyl-7-isopropyl-bicyclo [2.2.2]-oct-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride (Peak 2)

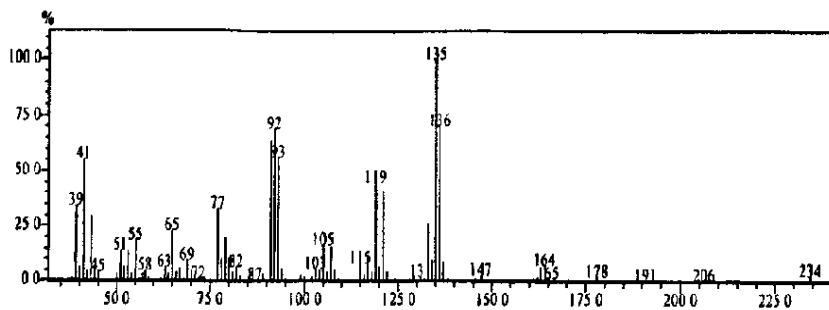


图 2-8 TMA 的 MS 图 (3 号峰)  
Fig.2-8 MS spectrum of TMA (Peak 3)

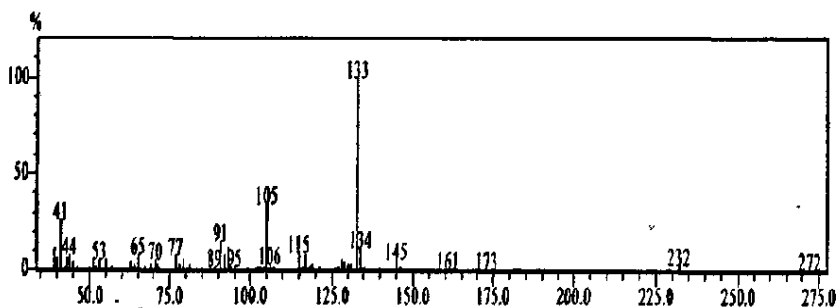


图 2-9 萜烯二聚物的 MS 图 (4 号峰)  
Fig.2-9 MS spectrum of diterpene bipolymer (Peak 4)

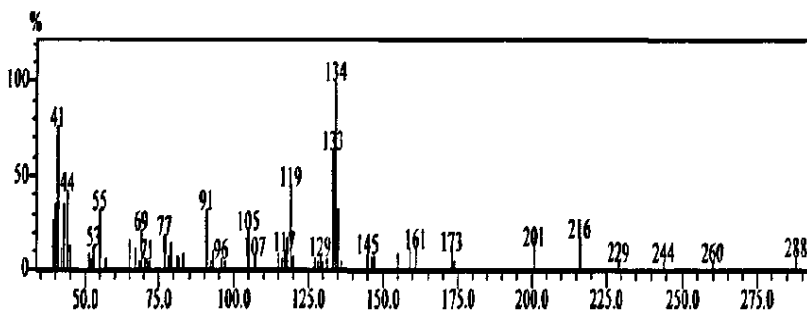


图 2-10 萜烯双马来酸酐加成物的 MS 图 (7 号峰)  
Fig.2-10 MS spectrum of terpenyl-bismaleianhydride (Peak 7)

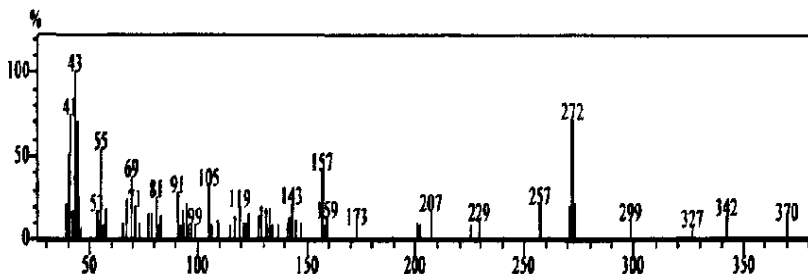
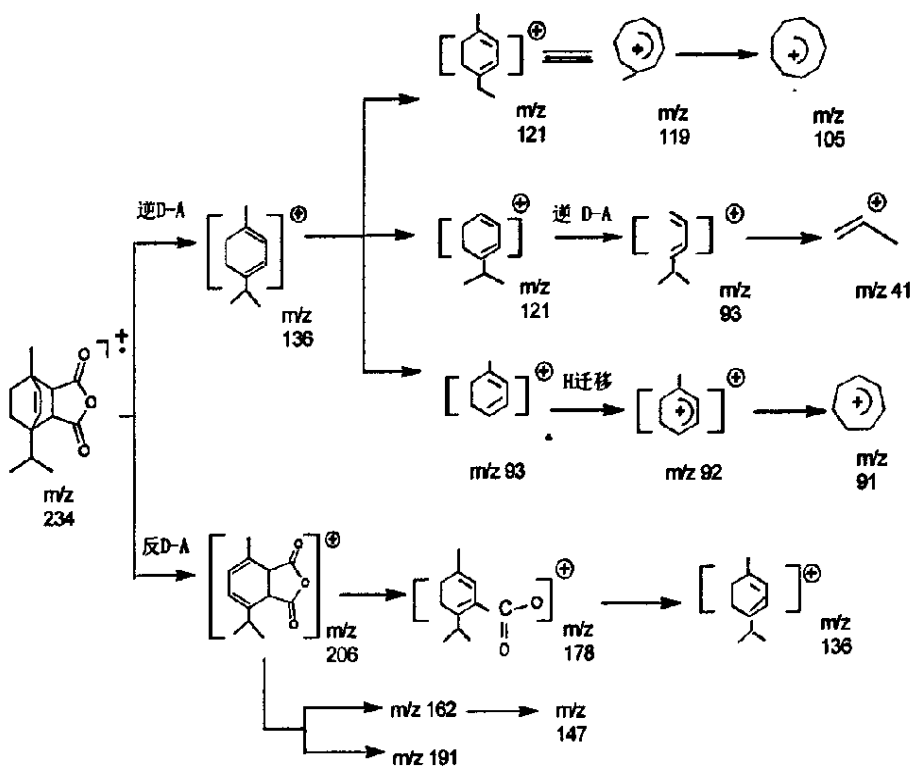


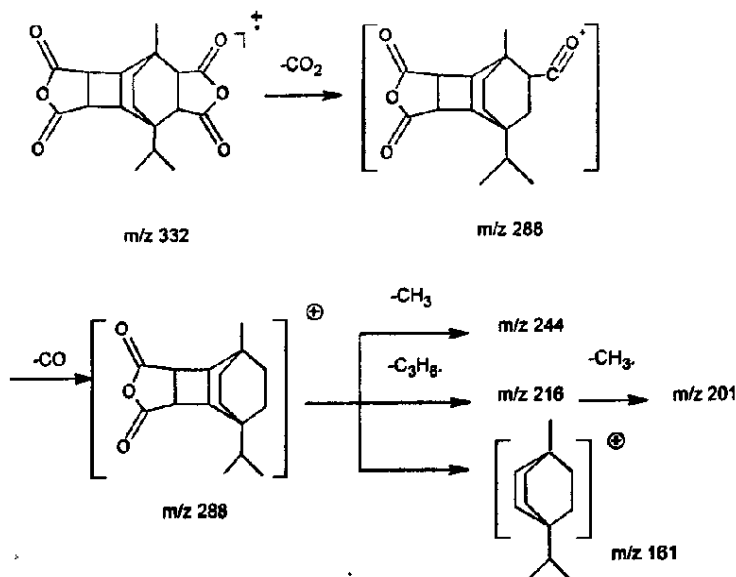
图 2-11 萜烯二聚物-马来酸酐加成物的 MS 图 (8 号峰)  
Fig.2-11 MS spectrum of diterpenyl-maleic anhydride (Peak 8)

从样品中分离出 8 个组分，其中主要成分为正常的双加成物 TMA (90.57%)，蒎烯二聚物共占 5.33%，还有少量的其它马来酸酐加成物。1 号峰 (1-异丙基-4-甲基-5,6-环己二烯-2,3-二羧酸酐) 可能是从 TMA 或其同分异构体裂分出来的；2 号峰的 MS 图与 PMA 的 MS 图一致<sup>[7]</sup>；4 号、5 号、6 号峰为蒎烯二聚物，分子量为 272，在本实验条件下，蒎烯基有可能是  $\alpha$ -松油烯， $\alpha$ -水芹烯， $\gamma$ -松油烯，异松油烯或芹烯及它们的异构体。二聚物中含有不饱和的键，亦可形成蒎烯二聚物-马来酸酐加成物<sup>[8]</sup>，如 8 号峰，分子量 370；TMA 中亦含有双键，还可以继续与马来酸酐形成加成物<sup>[1]</sup>，如 7 号峰，但 MS 图中未出现其分子离子峰，可能是很弱或不稳定。马来酸酐自身很少或者不倾向于聚合反应，空间障碍是造成这种行为的原因。 $\alpha$ -蒎烯非极性，而马来酸酐强极性，因此它们发生交替共聚倾向很大<sup>[9]</sup>，但在本实验条件下，未发现  $\alpha$ -蒎烯马来酸酐交替共聚物，也未发现马来酸酐加聚物。

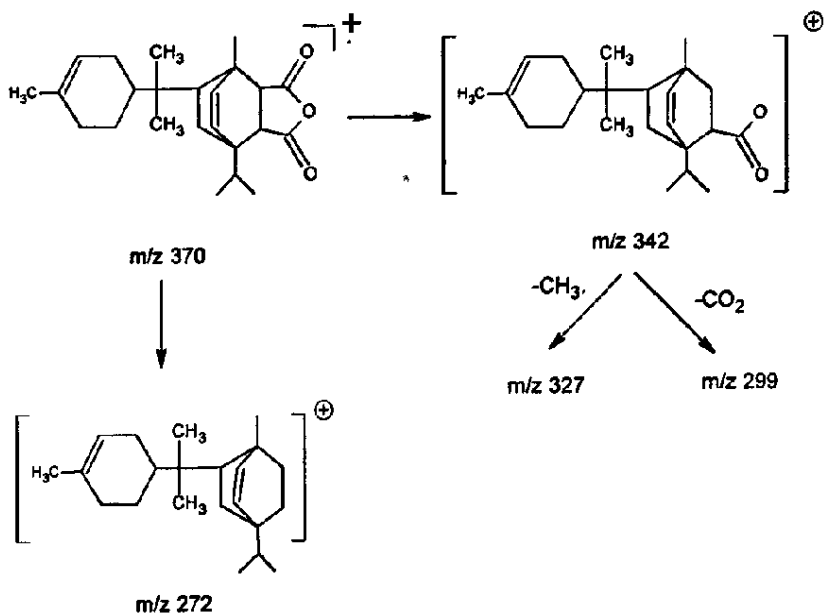
主产物 TMA 为  $\alpha$ -蒎烯与马来酸酐起 D-A 反应的正常双加成物，它在进行裂分时，有两种途径，分别产生相应的离子峰，可能裂解方式如下<sup>[2]</sup>：



蒎烯双马来酸酐加成物 (7 号峰) 可能裂解方式如下:

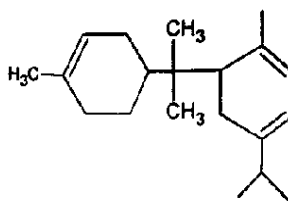


蒎烯二聚物-马来酸酐加成物 (8 号峰) 的可能裂解方式如下:



设蒎烯二聚体可能的结构为:





## 2.4 小结

以 DLB 为催化剂,  $\alpha$ -蒎烯经催化异构与马来酸酐进行 Diels-Alder 反应可制备 TMA, 收率在 88%, 纯度达 92% 以上。首次运用正交试验研究合成 TMA 的主要影响因素, 并确立了其最佳合成条件: 催化剂用量 3% (以  $\alpha$ -蒎烯的质量计), 反应温度 145  $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 1.0h, 反应物摩尔比为 1.4:1 ( $\alpha$ -蒎烯: 马来酸酐), 该合成条件下 TMA 的收率达到文献水平, 且纯度提高 7%, 反应时间缩短了 2.5 h。

首次采用 GC-MS 法对 TMA 进行了化学组成全分析, 发现除了正常的双加成物 TMA 和其同分异构体  $\alpha$ -水芹烯-马来酸酐加成物 (PMA) 外, 还发现有三种萜烯二聚物, 一种萜烯二聚物-马来酸酐加成物和一种萜烯双马来酸酐加成物。

## 参考文献

- [1] 林中祥, 干阿法, 马吉玲. 碘催化双戊烯合成萜烯马来酸酐加成物[J]. 林产化工通讯, 1996, (4): 11-12
- [2] 哈成勇, 胡建中, 夏建汉. 双戊烯合成萜马加成物反应的动力学及主产物结构的研究[J]. 林产化学与工业, 1996, 16(3): 13-17
- [3] 高南, 潘鹏程, 郁文.  $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物同分异构体的研究—分离与性能[J]. 应用科学学报, 1994, 12(1): 61-66
- [4] 周永红, 王延, 宋湛谦.  $\alpha$ -蒎烯合成杀虫增效剂的研究[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(3): 1-11
- [5] 高南, 孟佳伦, 王秋萍, 等.  $\alpha$ -蒎烯—马来酸酐加成物及其应用的研究[J]. 林产化学与工业, 1986, 6(2): 9-18
- [6] 于世涛, 宋湛谦. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  催化合成萜烯-马来酸酐加成物的研究[J]. 精细化工, 1999, 16(1): 34-37
- [7] 周永红, 王延, 宋湛谦.  $\alpha$ -水芹烯-马来酸酐加成物(PM)及N-烷基亚酰胺(PMR)的制备[J]. 林产化学与工业1994, 14(特刊): 61-66
- [8] 周永红, 李英春, 王延, 等. 萜烯低聚物与马来酸酐的加成反应及其制备环氧树脂的研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(3): 311-323
- [9] 蒋旭红, 王克强. 用 $\alpha$ -蒎烯合成的萜烯马来树脂结构研究[J]. 广州化工, 1999, 27(4): 48-49

### 第三章 N-(1-异丙基-2-羧基-4-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯-3-羧基)-N'-芳基(硫)脲的合成研究

#### 3.1 引言

以 TMA 为原料合成目标产物 N-(1-异丙基-2-羧基-4-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯-3-羧基)-N'-芳基(硫)脲(1a-1d), 实质是以二酸酐为酰化剂与胺类化合物发生 N-酰化反应而生成酰胺酸衍生物, 该类反应的特点是无水生成, 且不可逆。此合成法包括了溶剂法<sup>[1-3]</sup>和无溶剂法<sup>[4]</sup>。溶剂法常用乙酸或丙酸为反应体系的溶剂, 但存在反应时间较长、处理过程较复杂、成本过高、纯化较难等问题。本文采用无溶剂法由 TMA 直接与取代苯(硫)脲发生 N-酰化反应合成目标产物 1a-1d, 反应易于操作且产率较高。

本文将含氮活性基团引入 TMA, 合成了四种具有潜在生物活性的新型取代苯(硫)脲衍生物, 并采用 TLC、IR、UV、MS、<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 等多种方法对目标产物进行分析和表征。本文旨在开发松节油基新型精细化学品, 开发酰基(硫)脲类的农药新产品。合成的目标产物 1a-1d 未见文献报道。

#### 3.2 实验部分

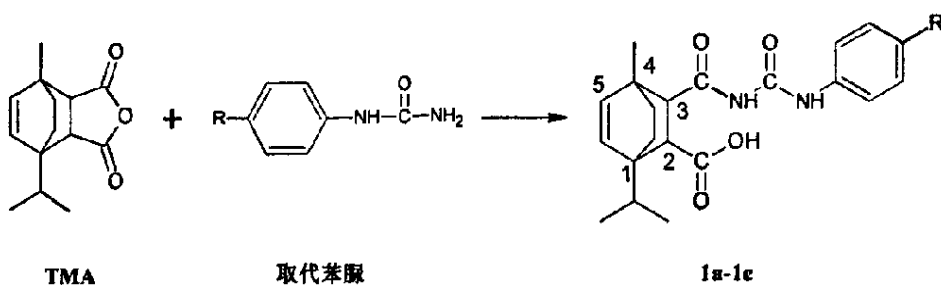
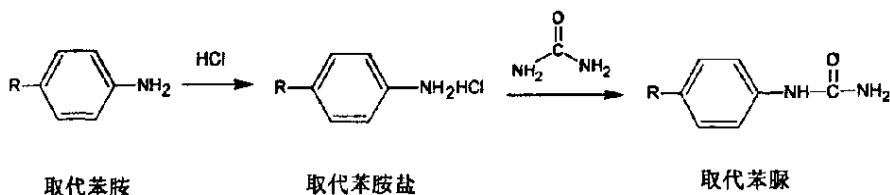
##### 3.2.1 主要原料、试剂和仪器

TMA(自制); 苯胺(AR); 对甲苯胺(AR); 对氯苯胺(AR); 尿素(AR); 硫氰酸钾(AR); 二氯亚砷(AR); 乙腈(AR); 无水乙醇(AR); 甲醇(AR); 氢氧化钠(AR); 38%浓盐酸(AR); 乙醚(AR); 石油醚(AR)。

X-4 数显显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司, 温度计未校正); DE-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂); Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); 薄层层析硅胶 GF<sub>254</sub>(CP, 青岛海洋化工有限公司); UV-1201 紫外分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); GCMS-QP5050A 型气-质联用仪(日本岛津公司); ADVANCE AV 500MHz 核磁共振仪(瑞士布鲁克公司)。

##### 3.2.2 N-(1-异丙基-2-羧基-4-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯-3-羧基)-N'-芳基脲的合成路线

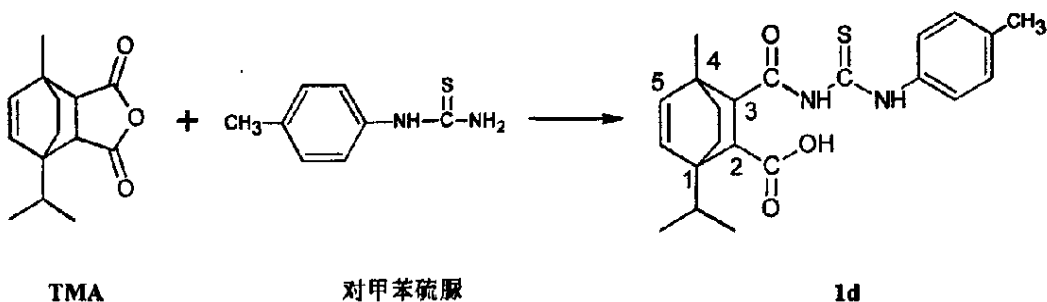
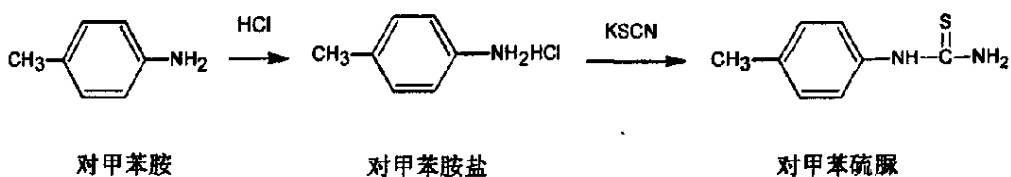
以 TMA 为原料, 在无溶剂下与取代苯脲发生 N-酰化反应合成目标产物 1a-1c, 其化学反应式示意如下:



1a R=H; 1b R=CH<sub>3</sub>; 1c R=Cl

### 3.2.3 N-(1-异丙基-2-羧基-4-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯-3-羰基)-N'-对甲苯基硫脲的合成路线

以 TMA 为原料，在无溶剂下与对甲苯硫脲发生 N-酰化反应合成目标产物 1d，其化学反应式示意如下：



### 3.2.4 中间体苯脲、对甲苯脲、对氯苯脲的合成与纯化<sup>[9]</sup>

在装有回流冷凝管，电动搅拌器，温度计的 250mL 三口反应瓶中加入 9.31g (0.1mol) 苯胺，8.0mL38%的浓盐酸，充分搅拌后再加入 50mL 蒸馏水，6.6g 尿素，在恒温套中加热回流，30-40min 后开始出现晶体。1h 后趁热过滤，用 5mL 沸水洗涤滤出的二苯脲。滤液冷却后，有针状晶体粗苯脲析出。

粗苯脲稍有颜色并含有少量二苯脲，精制时可将它溶于最少量的沸水中，加一点活性炭，再过滤，当滤液开始冷却的时候，一种絮凝状二苯脲沉淀析出，在滤液仍热的时候，必须将其滤去，再将滤液冷却就产生无色粗针状或片状苯脲，乙醇重结晶后在红外灯下干燥，称重。平均产率 50% 以上。实测熔点 147-149℃ (文献值 147℃)。

类似方法合成对甲苯脲、对氯苯脲，实测熔点分别为 174-176℃ (文献值 180℃) 和 198-200℃ (文献值 200℃)。对三个中间体进行了 IR 分析。

### 3.2.5 中间体对甲苯硫脲合成与纯化<sup>[9]</sup>

在装有回流冷凝管，电动搅拌器，温度计的 250mL 三口反应瓶中加入 10.7g (0.1mol) 对甲苯胺，8.0mL38%的浓盐酸，充分搅拌后再加入蒸馏水，并用 PH 试纸检测为中性后，加入 9.7 g (0.1mol) 硫氰酸钾，搅拌下升温回流，反应 3h 后冷却至室温，经抽滤、洗涤、重结晶后在红外灯下干燥得产品。平均产率 80% 以上。实测熔点 185-186℃ (文献值 188℃)。对其进行 IR 分析。

### 3.2.6 目标产物 1a-1d 的合成与纯化

将 3.4g (0.0125 mol) TMA 油浴加热至 120℃，边搅拌边慢慢分批放入等摩尔的苯脲 1.7g，继续保温，磁力搅拌 1h 后冷却至室温，得到黄棕色透明蜡状固体。类似方法合成 1b-1d。

将粗产物用热乙醚溶解，过滤不溶物后蒸馏出大部分乙醚，再用热石油醚萃取 2-3 次，每次 10mL，直至石油醚无色，收集乙醚层，蒸馏乙醚得到浅黄色固体产物 1a，产率 92% 以上。

类似纯化 1b-1d。

### 3.2.7 1a-1d 的分析

#### 3.2.7.1 1a-1d 的 TLC 分析

分析样品的配制：精确称量 0.50g 的样品，用甲醇溶解，转移至 50mL 容量瓶并稀释到刻度。

采用硅胶 GF<sub>254</sub> 自制薄层色谱板。毛细管点样，展开剂为乙酸乙酯:石油醚 1:1.5(v/v)，展开时间 15-20min，展开完成后在室温且空气流通处晾干，紫外灯 ( $\lambda=254\text{nm}$ ) 显色。

### 3.2.7.2 1a-1d 的 IR 分析

采用 KBr 压片分析。

### 3.2.7.3 1a-1d 的 MS 分析

电子轰击源 (EI)，界面温度 350℃，倍增电压 1.2kV，质量扫描范围 35-600AMU，扫描间隔 0.5s。干燥气流量 10.00L/min。

### 3.2.7.4 1a-1d 的 UV 全波段扫描分析

配置 0.0001mol/L 的 1a-1d 溶液，参比为甲醇溶液。

### 3.2.3.5 1a-1d 的 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析

以  $\text{CD}_3\text{OD}$  为溶剂 (1d 溶剂为 DMSO)，在 500MHz 核磁共振仪上进行分析。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 中间体苯脲、对甲苯脲、对氯苯脲、对甲苯硫脲的 IR 分析

3431 $\text{cm}^{-1}$  和 3313 $\text{cm}^{-1}$  处的强双吸收峰为苯脲中酰胺 N-H 的伸缩振动峰，在 1652 $\text{cm}^{-1}$  处出现的强吸收峰为羰基 C=O 伸缩振动峰；1604 $\text{cm}^{-1}$ 、1497  $\text{cm}^{-1}$  和 1454 $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的特征骨架振动；751 $\text{cm}^{-1}$  和 696 $\text{cm}^{-1}$  为单取代苯环 C-H 面外弯曲振动特征吸收峰。

对甲苯脲、对氯苯脲图谱与苯脲图谱的主要区别在于：1380 $\text{cm}^{-1}$  处出现甲基 C-H 面内弯曲振动特征峰；811 $\text{cm}^{-1}$  与 820 $\text{cm}^{-1}$  附近出现了 1, 4-二取代苯环中 C-H 面外弯曲振动特征吸收峰。与对甲苯脲图谱相比，对甲苯硫脲的硫羰 C=S 伸缩振动峰减至 1612 $\text{cm}^{-1}$ ，因为 C=S 键极化度小于 C=O，故振动波数比后者低；1524  $\text{cm}^{-1}$ 、1266 $\text{cm}^{-1}$ 、1062  $\text{cm}^{-1}$  处为官能团 N-C=S 峰 I、II、III 的吸收峰<sup>[9]</sup>。四个中间体的 IR 图示于图 3-1 至图 3-4。

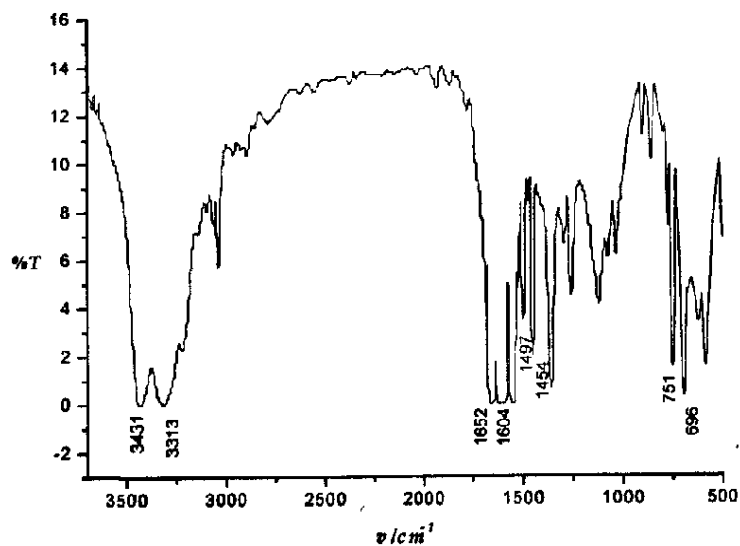


图 3-1 苯脲的 IR 图谱

Fig.3-1 IR spectrum of phenylurea

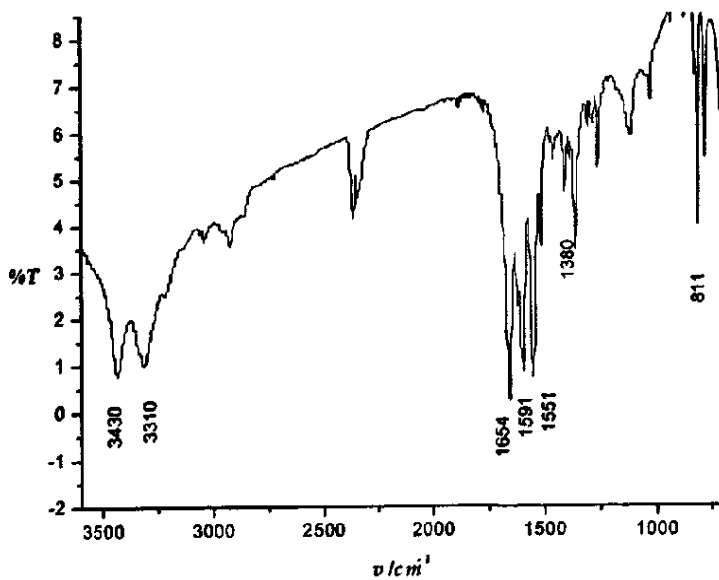


图 3-2 对甲苯脲的 IR 图谱

Fig.3-2 IR spectrum of *p*-tolylurea

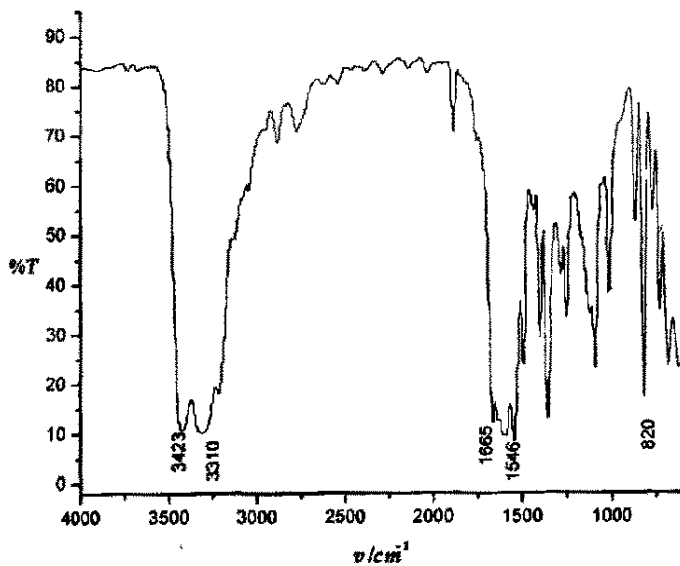


图 3-3 对氯苯脲的 IR 图谱

Fig.3-3 IR spectrum of the *p*-chlorophenylurea

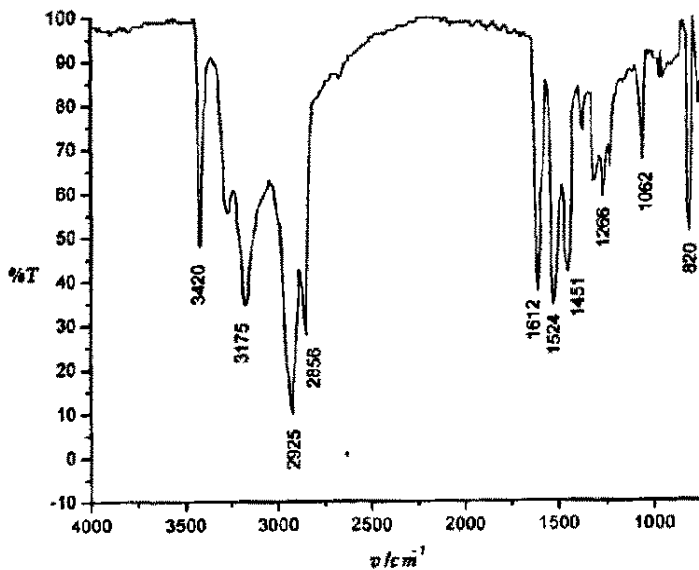


图 3-4 对甲苯硫脲的 IR 图谱

Fig.3-4 IR spectrum of the *p*-tolylthiourea



## 3.3.2 1a-1d 合成条件的讨论

若采用溶剂法合成目标产物，一般是加入酸酐和冰醋酸，加热开始搅拌，在溶剂回流的条件下反应 10h 以上，并维持温度在 60—65℃。反应完成后蒸出一半的冰醋酸后冷却，加冰水结晶，抽滤，重结晶得产品<sup>[3]</sup>。溶剂法反应条件温和，但反应时间过长，处理过程不简易，产率不高。本文采用无溶剂法合成，在磁力搅拌下，将等摩尔的取代苯（硫）脲分 3-5 等份加入反应体系，当反应体系中不存在固态残留物时反应已经完成，冷却后外观为蜡状固体。

反应温度宜在 120℃，温度低于 100℃不利于反应的进行；若温度高于 150℃，又容易导致反应体系颜色变深。当反应温度为 110-120℃，反应在 30-40min 完成，保温 20-30min 后即可进行下一步的纯化处理。

## 3.3.3 纯化 1a-1d 的方法比较

表 3-1 纯化 1a-1d 的方法比较  
Table 3-1 Comparison of the purification methods of 1a-1d

编号	纯化方法	产率
1	甲醇或丙酮重结晶→产物	>50%
2	水洗 → 除取代苯脲 → 热石油醚 → 除TMA → 产物	80%
3	乙醚 → 除取代苯脲 → 热石油醚 → 产物	92%
4	20%NaOH → 除TMA → 水洗 → 稀盐酸 → 产物	85%

## 3.3.4 1a-1d 的 TLC 分析

TLC 是根据不同化合物的极性差异进行分离的，极性越大，对应的比移值越小。确定 TLC 分离效果的关键因素是展开剂的选择。经过多次试验确立了展开剂为乙酸乙酯:石油醚 1:1.5 (v/v)。

样品 1a 的紫外显色结果见图 3-5，其中苯脲极性最大，离点样点最近， $R_f$ 值最小，TMA 的极性最小，离前沿最近， $R_f$ 最大 ( $R_f$ 为~0.80)，而 1a 的极性在它们之间 ( $R_f$ 为~0.71)。在 1a 中有时还观察到有浅色的 TMA 显色。1a-1d 的  $R_f$ 值列于表 3-2。

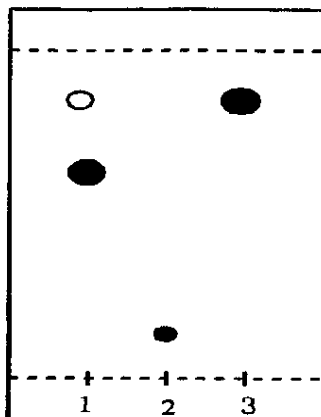


图 3-5 1a(1), 苯脲 (2), TMA (3) 的 TLC 分析

Fig.3-5 The Thin Layer Chromatograms of 1a (1), phenylurea (2), TMA (3)

表 3-2 1a-1d 的  $R_f$  值Table 3-2 The  $R_f$  values of 1a-1d

	TMA	苯脲	对甲苯脲	对氯苯脲	对甲苯硫脲	1a	1b	1c	1d
$R_f$	0.80	0.13	0.15	0.13	0.12	0.71	0.76	0.73	0.62

### 3.3.5 1a-1d 的 IR 分析

以 1a 的红外谱图为例,  $3326\text{ cm}^{-1}$  为 N-H 键伸缩振动峰,  $1709\text{ cm}^{-1}$  的强吸收为羧酸中羰基伸缩振动峰;  $1596\text{ cm}^{-1}$ ,  $1549\text{ cm}^{-1}$ ,  $1496\text{ cm}^{-1}$  为苯环骨架伸缩振动峰;  $1176\text{ cm}^{-1}$  为酰亚胺 C-N 的伸缩振动;  $754\text{ cm}^{-1}$ ,  $698\text{ cm}^{-1}$  为苯环单取代 C-H 面外弯曲振动吸收峰。与 TMA 谱图相比, TMA 中酸酐特征吸收峰  $1863\text{ cm}^{-1}$ ,  $1834\text{ cm}^{-1}$ ,  $1786\text{ cm}^{-1}$ ,  $1221\text{ cm}^{-1}$  和  $930\text{ cm}^{-1}$  消失, 以上充分证明有目标产物已经形成。在 1b 和 1c 谱图中亦出现了 1a 中官能团的振动吸收峰, 主要区别在于 1b 和 1c 中存在  $812$ 、 $823\text{ cm}^{-1}$  处的苯环 1, 4-二取代吸收峰。1d 中因含有 C=S 键, 故在  $1515\text{ cm}^{-1}$ 、 $1251\text{ cm}^{-1}$ 、 $1127\text{ cm}^{-1}$  处为官能团 N-C=S 峰 I、II、III 的吸收峰。1a-1d 的 IR 图见图 3-5 至图 3-8。

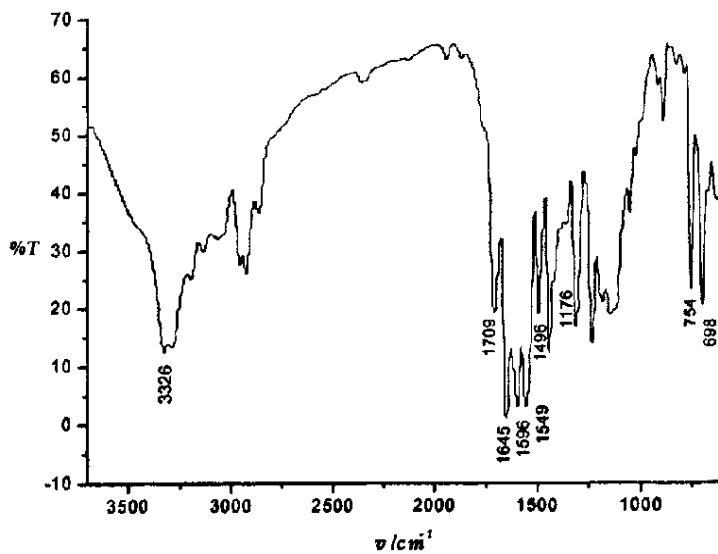


图 3-5 1a 的 IR 图谱  
Fig.3-5 IR spectrum of 1a

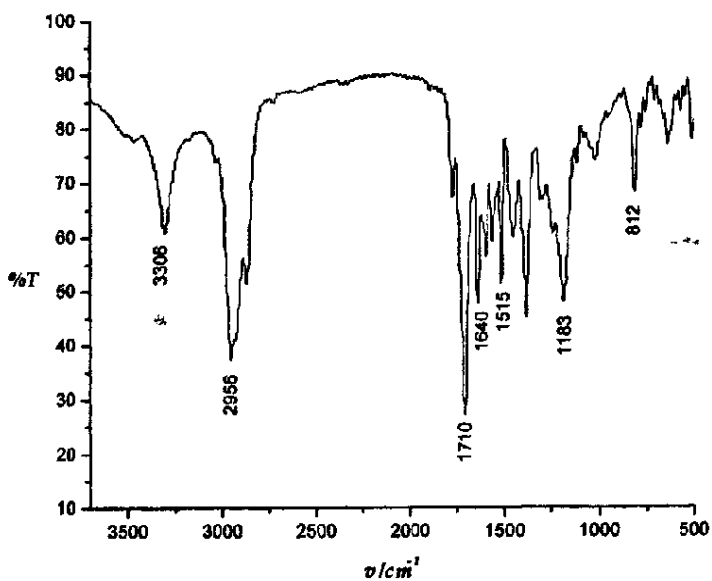


图 3-6 1b 的 IR 图谱  
Fig.3-6 IR spectrum of 1b

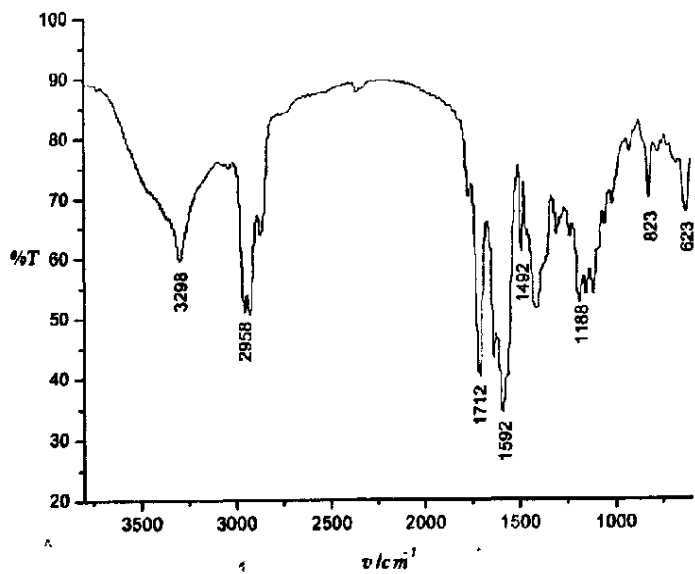


图 3-7 1c 的 IR 图谱  
Fig.3-7 IR spectrum of 1c

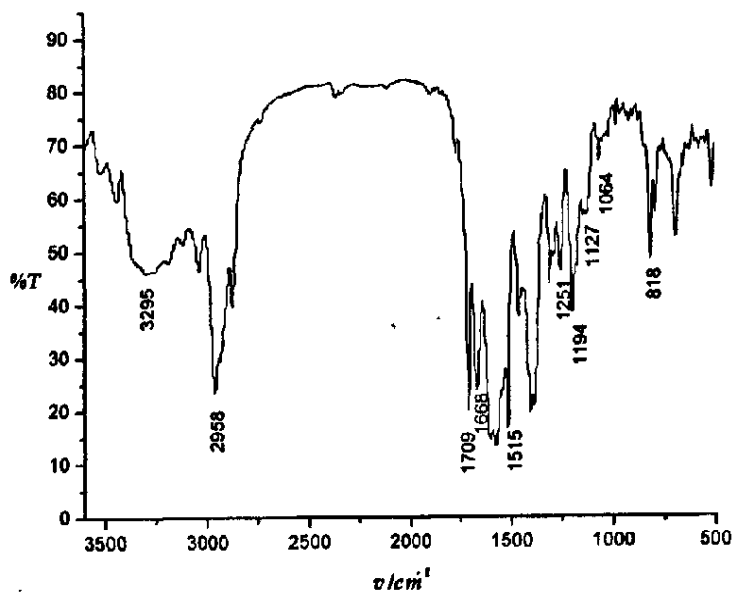


图 3-8 1d 的 IR 图谱  
Fig.3-8 IR spectrum of 1d

3.3.6 1a-1d 的 MS 分析结果

根据 TMA 的 EI-MS 谱图所提出的可能裂解方式，再结合羧酸类和脲类可能裂解方式，本文提出 1a-1d 可能的裂解方式。1a-1d 的 MS 图见图 3-9 至图 3-12。

1a 的可能裂解方式如下：

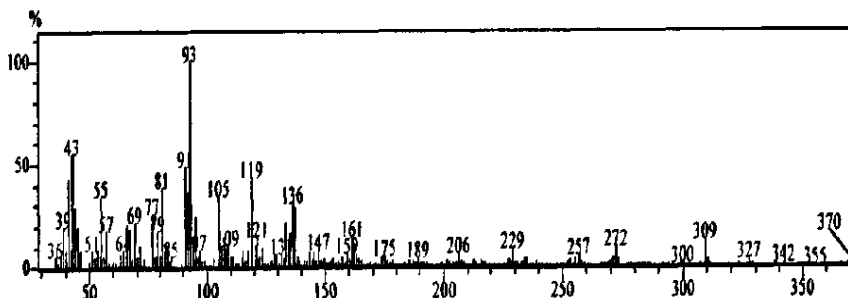
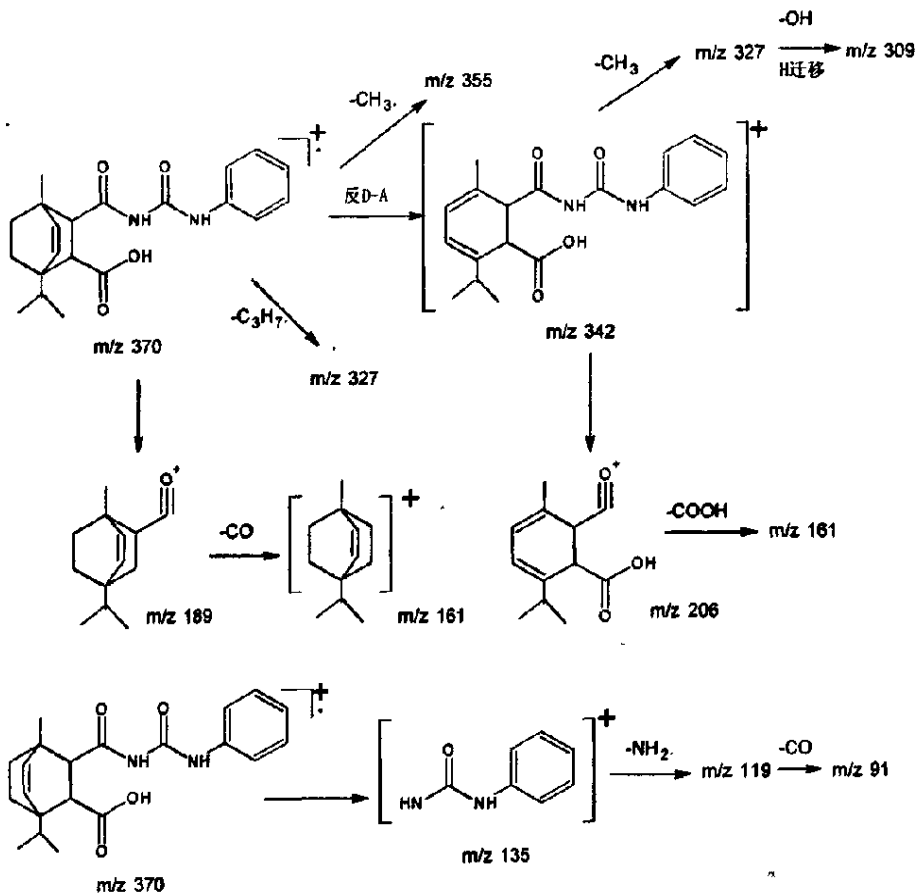


图 3-9 1a 的 MS 图

Fig.3-9 MS spectrum of 1a

1b 的可能裂解方式如下:

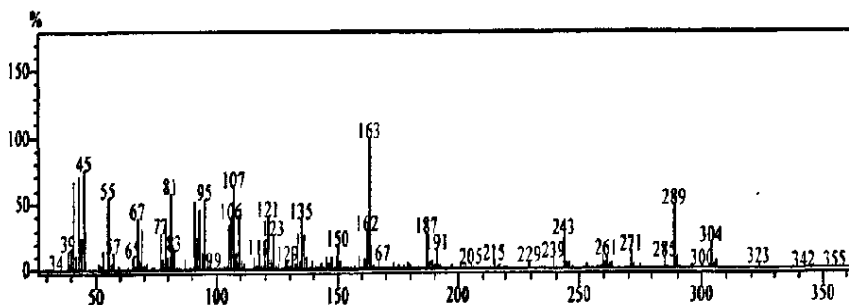
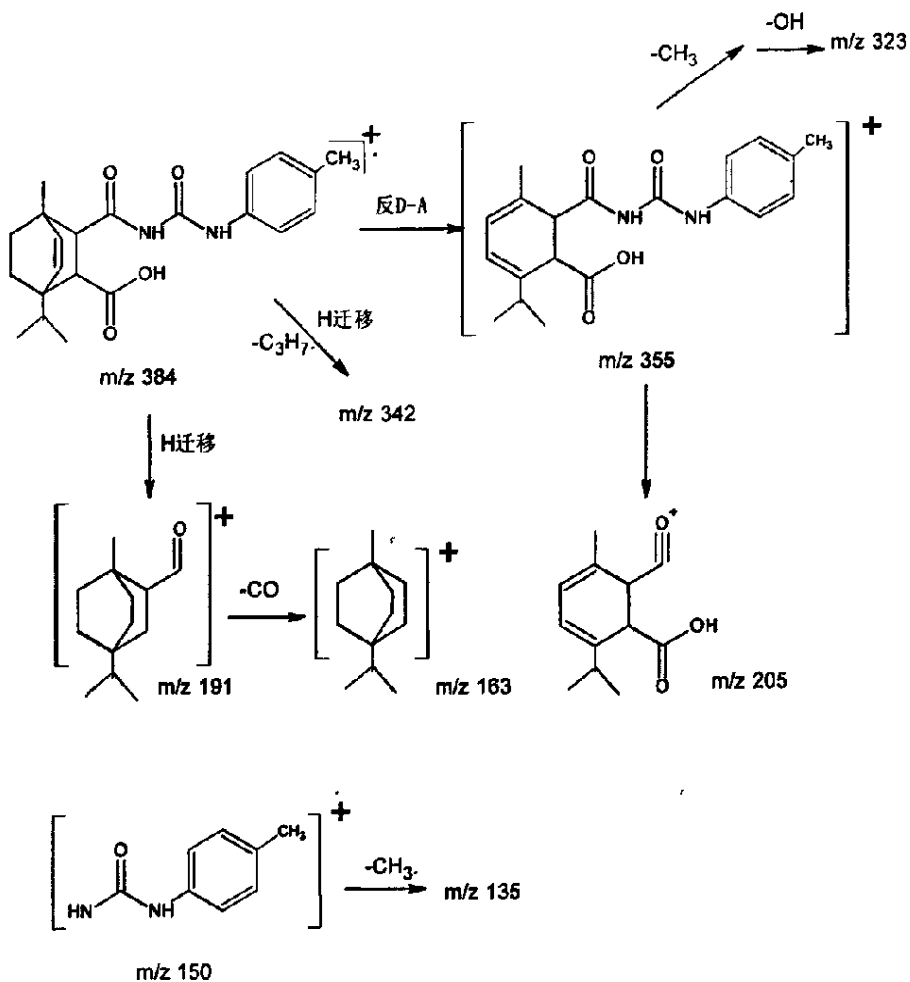


图 3-10 1b 的 MS 图

Fig.3-10 MS spectrum of 1b

1c的可能裂解方式如下:

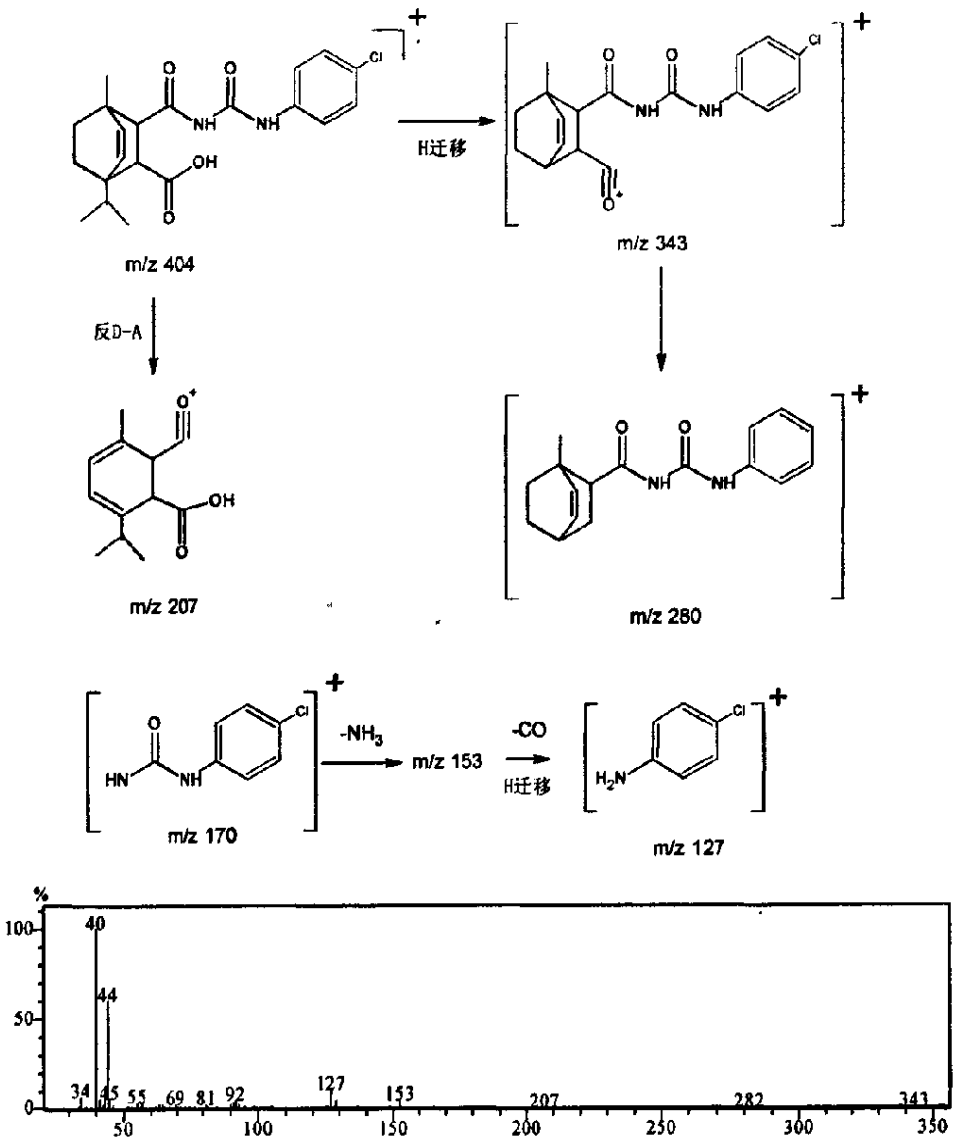


图 3-11 1c 的 MS 图

Fig.3-11 MS spectrum of 1c

1d的可能裂解方式如下:

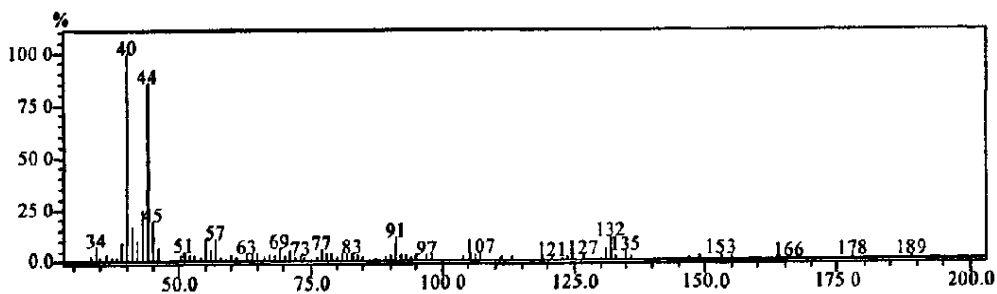
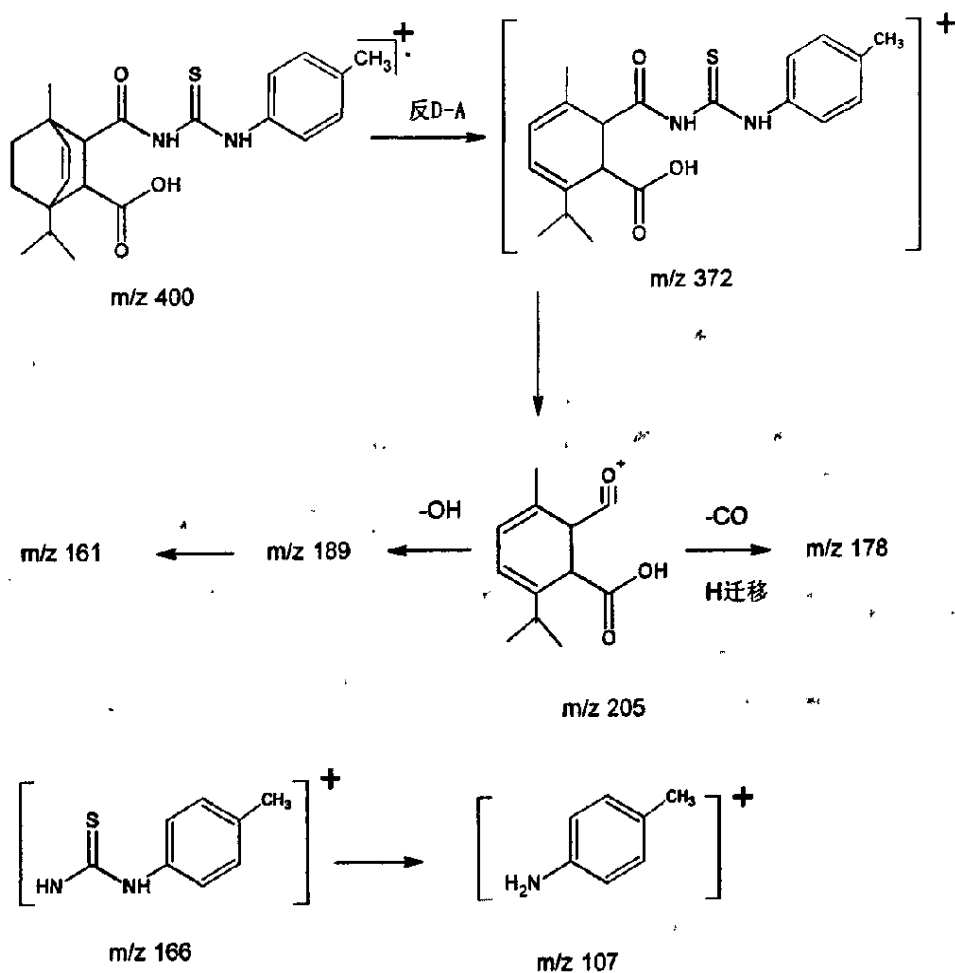


图 3-12 1d 的 MS 图

Fig.3-12 MS spectrum of 1d .



## 3.3.7 1a-1d 的 UV 全波段扫描分析

对目标产物 1a-1d 进行 UV 分析, 扫描波段为 190-400nm, 结果示于表 3-3。

表 3-3 1a-1d 的 UV 分析结果

Table 3-3 The UV analysis results of 1a-1d

化合物	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon_{\max}/\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$	溶剂
1a	222.8	1104	甲醇
	264.6	776	
1b	223.2	2199	甲醇
	265.2	1474	
1c	262.0	1296	甲醇
1d	220.5	6040	甲醇

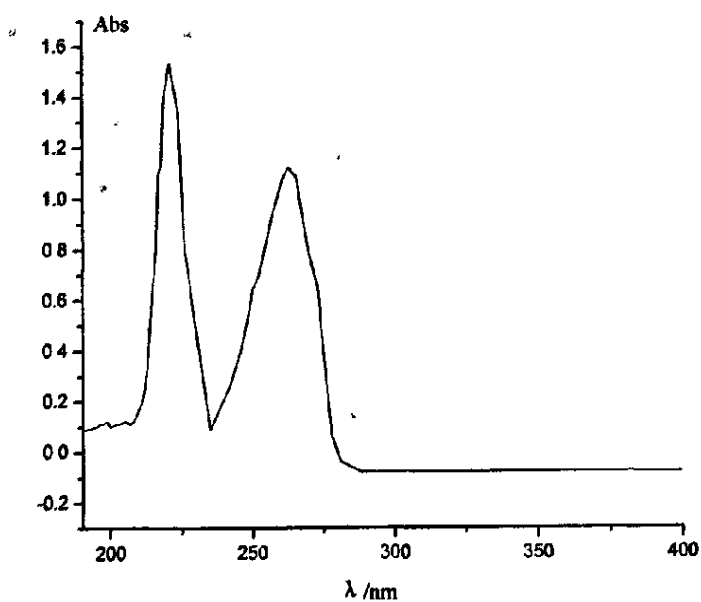


图 3-13 1a 的 UV 图

Fig.3-13 UV spectrum of 1a

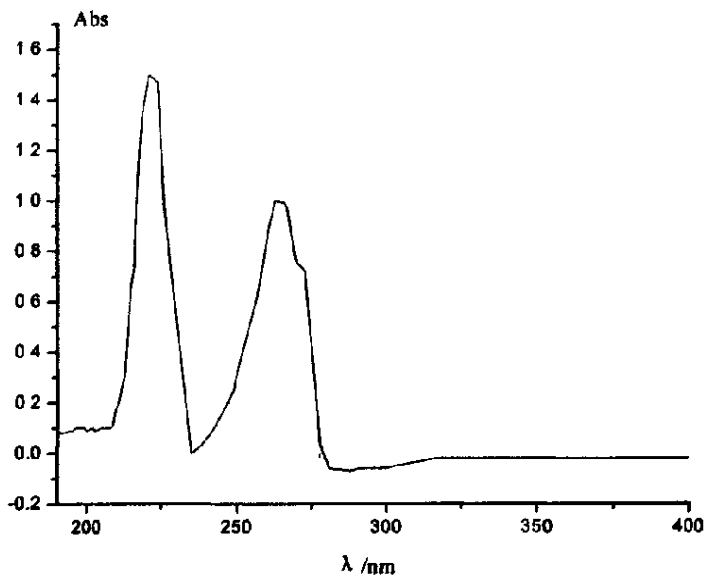


图 3-14 1b 的 UV 图  
Fig.3-14 UV spectrum of 1b

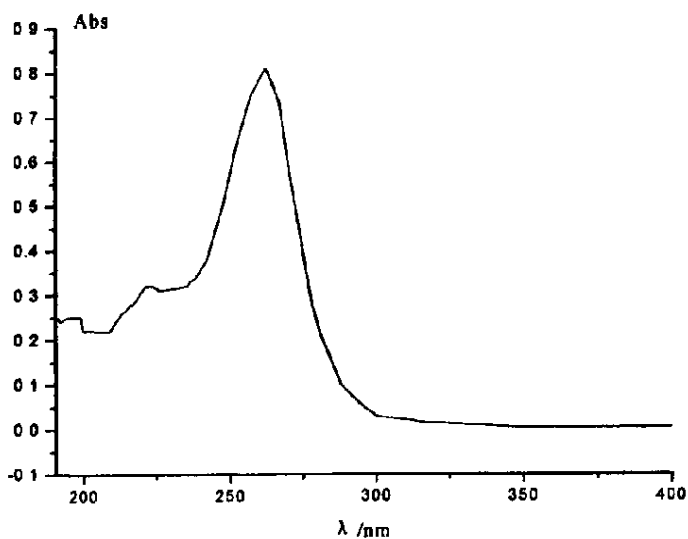


图 3-15 1c 的 UV 图  
Fig.3-15 UV spectrum of 1c

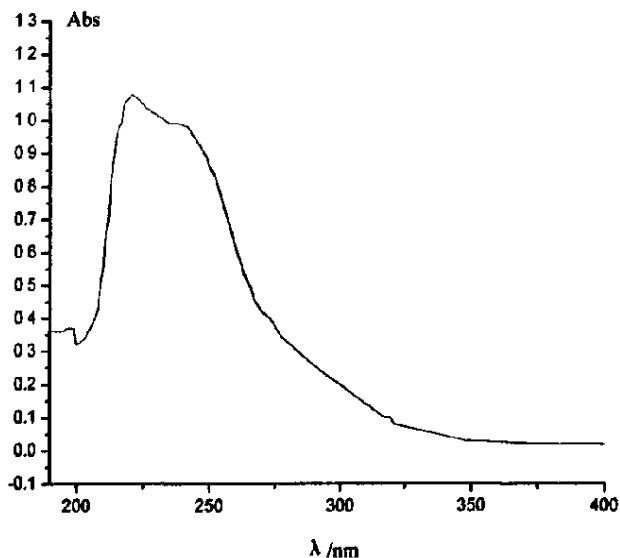
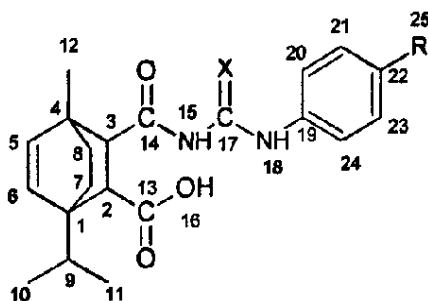


图 3-16 1d 的 UV 图

Fig.3-16 UV spectrum of 1d

从表 3-3 结果可知, 目标产物 1a-1d 中有取代苯环的  $\pi-\pi^*$  跃迁形成的 E 吸收带和 B 吸收带, 从  $\epsilon_{\max}$  上看, 强度比取代苯(硫)脲加强, 但位置变化较小, 都约在 220 nm 和 260nm 波长处有较强吸收, 但吸收峰没有明显的精细结构, 一是因为助色基团在苯环上取代, N 原子孤电子与苯环电子共轭, E 带, B 带红移, 且 B 带被强化, 精细结构消失<sup>[7]</sup>, 二是因为甲醇的溶剂化导致振动和转动的精细结构消失<sup>[8]</sup>。

### 3.3.8 1a-1d 的 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析结果



1a R=H, X=O; 1b R=CH<sub>3</sub>, X=O

1c R=Cl, X=O; 1d R=CH<sub>3</sub>, X=S

表 3-4 1a-1d 的  $^1\text{H-NMR}$  数据  
Table 3-4 The  $^1\text{H-NMR}$  data of 1a-1d

Compd.	m.p./ $^{\circ}\text{C}$	Yield/%	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)
1a	203-206	92	0.87(d,J=6.7Hz,H-C10),0.97(d,J=6.7Hz,H-C11),0.93(s,H-C12), 1.40(m, H-C7),1.80(m, H-C9),2.94(s, H-C18),3.10 (m, H-C2,3), 5.75(m, H-C5,6),7.03-7.44(m,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.11(d,J=7.5Hz,H-C15) 0.88(d,J=6.3Hz,H-C10),0.94(d,J=7.3Hz,H-C11),1.04(s,H-C12),
1b	101-103	87	1.71(m, H-C7),2.49(m, H-C9), 2.31(s,H-C25),2.79(s, H-C18), 3.02(m, H-C2,3), 5.83(m, H-C5,6), 6.92-7.43(m,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.25(d,J=8.0Hz,H- C15),9.8(s, H-C16)
1c	108-111	85	0.87(d,J=6.6Hz,H-C10),0.97(d,J=6.7Hz,H-C11),0.93 (s,H-C12), 1.40(m, H-C7),1.79 (m, H-C9),2.94 (s, H-C18),3.08m, H-C2,3), 5.75(m, H-C5,6),7.28-7.47(m,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.14(d,J=7.5Hz,H-C15) 0.88(d,J=6.8Hz,H-C10),0.93(d,J=8.5Hz,H-C11),0.90 (s,H-C12),
1d	176-178	86	1.40(m, H-C7),2.50 (m, H-C9), 2.32 (s,H-C25),2.81(s, H-C18), 3.14(m, H-C2,3), 6.05(m, H-C5,6), 6.96-7.24(m,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.37(d,J=8.0Hz,H-C15)

表 3-5 1a-1d 的  $^{13}\text{C-NMR}$  数据  
Table 3-5 The  $^{13}\text{C-NMR}$  data of 1a-1d

	$\delta$ (ppm)			
	1a	1b	1c	1d
C-C12	18.7	17.3	18.6	17.2
C-C10	19.4	19.5	19.4	18.7
C-C11	20.0	20.8	19.9	21.1
C-C9	30.3	30.5	30.2	29.6
C-C4	33.1	33.2	33.0	31.1
C-C2	35.7	35.7	35.7	34.1
C-C3	38.2	38.3	38.2	36.9
C-C8	43.5	43.4	43.5	43.6
C-C1	45.0	44.6	45.0	46.4
C-C7	45.8	45.8	45.8	50.1
C-C24	119.0	119.1	120.2	120.1
C-C20	119.1	119.3	121.6	120.2
C-C21	128.3	129.1	128.3	129.0
C-C23	128.4	129.3	128.3	129.7
C-C22	126.5	129.8	128.7	135.8
C-C19	132.3	130.2	133.8	136.7
C-C6	139.0	138.4	137.9	137.3
C-C17	154.0	153.5	153.5	179.0
C-C14	178.8	178.3	178.4	176.7
C-C13	179.0	178.4	178.6	177.1

由 1a-1d 的  $^1\text{H-NMR}$  数据可见, 化合物 1a-1c 中含有 CONHCO 和 CONHPh 两种 N-H 质子, CONHPh 中的质子的化学位移会受苯环取代基影响, 供电子基团会增加 N-H 电子密度, 其化学位移向高场移动, 数据与此吻合, 且从实验数据表明甲基的供电子性比氯原子强。化合物 1d 中亦有 CONHCS 和 CSNHPH 两种 N-H 质子, 前者受羰基和硫羰的影响较大, 后者受硫羰和苯环的影响较大, 苯环上供电子的甲基也会加大其电子密度使化学位移向高场移动<sup>[3]</sup>, 而最后两种质子的化学位移是各因素协同作用的结果。

化合物 1a-1c 因苯环上取代不同在  $^{13}\text{C-NMR}$  的化学位移上有所变化。甲基和氯原子的取代能使苯环上被取代位置的碳原子 (C-22) 化学位移有所增加, 实验数据与此对应, 且甲基的取代效应大于氯原子, 但取代基的引入对化学位移增幅并不大。

1a-1d 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据见表 3-4 和表 3-5。

### 3.4 小结

在无溶剂条件下, TMA 与取代苯(硫)脲反应合成四种新型的具有潜在生物活性的物质 1a-1d, 讨论了合成条件及分离提纯方法, 利用 TLC、IR、UV、MS、 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  对目标产物进行了分析和表征。本文合成的四种 TMA 酰胺酸衍生物为未见文献报道的新化合物。

## 参考文献

- [1] 邓文礼, 单书香. N-(取代苯氨基硫代甲酰基)邻位二甲酰胺酸的合成[J]. 有机化学, 1993, (1): 72-74
- [2] 黄梅芳, 刘朋生. N-(L-异丙酸基)-马来酰胺酸的合成研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2003, 25(1): 1-11
- [3] 邓文礼, 单书香. 丁烯二酸酐与取代苯脲和取代苯硫脲的单酰化[J]. 四川化工, 1992, (1): 6-9
- [4] 王恒山, 谢建武, 潘英明, 等. N-(取代苯脲)松香马来酰胺酸的合成[J]. 有机化学, 2003, 23(增刊): 80
- [5] Dong Heng-shan, Zhang Ji-Yong, Tang Yan-Bo, *et al.* The synthesis of some New 7-Methyl-3-substituted-1,2,4-triazolo[3,4-b]benzothiazoles[J]. Journal of Chinese Chemical Society, 2001, 48: 783-786
- [6] 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用(修订版)[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 344
- [7] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 科学出版社, 2000: 374
- [8] 于世林, 李寅蔚, 夏心泉, 等. 波谱分析法[M]. 重庆出版社, 1994: 6

## 第四章 $\alpha$ -蒎烯-马来二酸二异辛酯的合成研究

### 4.1 引言

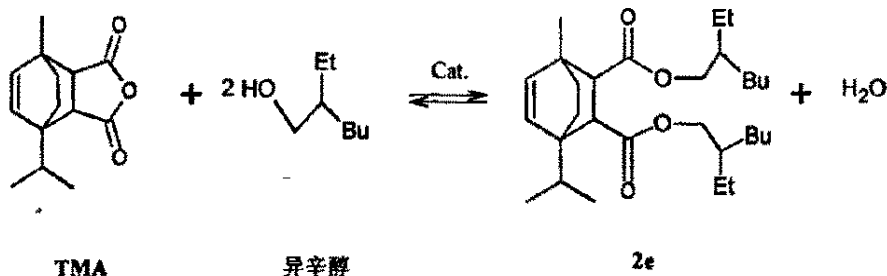
$\alpha$ -蒎烯-马来二酸二异辛酯 (2e) 的合成属于二元酸酐与醇的酯化反应 (或称醇的 O-酰化反应)。这类反应可认为首先生成单烷基酯, 此步为不可逆的反应, 然后单烷基酯再进一步酯化生成二酯, 此步为可逆的酯化反应, 而且是影响整个反应的速率和产率的关键步骤, 催化剂的使用在加快反应速率中起决定性作用<sup>[1]</sup>。常用的催化剂有酸性催化剂如硫酸、对甲苯磺酸、氨基磺酸等; 非酸性催化剂主要包括金属氧化物、氢氧化物、有机金属氧化物<sup>[2]</sup>等; 还有一些固体酸催化剂<sup>[3]</sup>、固体超强酸催化剂<sup>[4]</sup>、稀土氧化物催化剂<sup>[5]</sup>等。硫酸作催化剂存在氧化性强、副产物多、后处理复杂等缺点; 而新型的非酸性催化剂虽然活性高、选择性好, 但存在前制备复杂、成本较高等问题。本文采用对甲苯磺酸为催化剂, 它的优点在于催化效果好、来源较易、成本低而且无氧化性<sup>[6]</sup>。本文还通过正交实验确立了合成  $\alpha$ -蒎烯-马来二酸二异辛酯的优化条件。

微波辐射 (Microwave Irradiation) 化学是研究在化学中应用微波的一门新兴的前沿交叉学科, 它作为化学领域中一门新兴的边缘学科在国内外的研究十分活跃。微波促进有机反应是近年来兴起的一种新技术, 它可以极大地促进化学反应。从1986年Gedye 及其合作者发现微波辐射可以促进有机反应以来, 化学家们对微波的催化机制及其应用研究正越来越成为人们关注的焦点。与传统的化学反应相比, 在微波辐射下的化学反应, 加热效率高, 反应速度快, 可以达到传统反应速率的数倍、十倍甚至上千倍<sup>[7]</sup>, 反应物转化率高, 能源消耗量小, 符合绿色化学的要求。

本文亦采用微波辐射合成了目标产物 2e, 相比传统加热的合成, 大大缩短了反应时间, 而且产率高、产品色泽更佳。实验数据表明用微波辐射法合成 2e 是有效的绿色化学途径之一。

### 4.2 实验部分

以TMA和异辛醇为原料, 用对甲苯磺酸作为催化剂合成2e, 化学反应示意如下:



## 4.2.1 主要原料、试剂和仪器

TMA(自制); 异辛醇 (AR); 对甲苯磺酸 (AR); 氢氧化钠 (AR)。

DE-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 (巩义市英峪予华仪器厂); 电动搅拌器 (杭州仪表电机厂); ZXZ-0.5 型旋片式真空泵 (浙江黄岩宁溪医疗器械厂); MAS-I 型常压微波辅助合成/萃取反应仪 (上海新仪微波化学科技有限公司); Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); 薄层层析硅胶 H (CP, 青岛海洋化工有限公司); GCMS-QP5050A 型气-质联用仪 (日本岛津); ADVANCE AV 500MHz 核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司)。

## 4.2.2 2c 的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管, 并与真空系统相连的 250mL 四口烧瓶中加入 20.0g 的 TMA 及相应摩尔比的异辛醇, 油浴升温至预定值后加入对甲苯磺酸, 抽真空, 开始计时, 均匀搅拌, 以测定反应体系的酸值来判断酯化反应的进度。到预定的时间后停止反应。反应产物冷却后用 3%(w) 的 NaOH 中和至中性; 水洗 2-3 次后在 10kPa-11kPa 减压蒸馏除去水和过量的异辛醇得产物, 外观为浅黄色透明液体。

## 4.2.3 酯化率的测定

称取 0.500-0.700g 的酯化产物于 250mL 锥形瓶中, 加入中性乙醇 50mL 溶解, 再加入 1% 酚酞, 然后用  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氢氧化钾标液滴定至浅红色 30s 不褪色为止。

按下式测定酸值 (mgKOH/g) 后再计算出酯化率 (%)。

$$\text{酸值} = V \times C \times 56.11 / M$$

式中: V---滴定时消耗氢氧化钾标准溶液的体积, mL;

C---氢氧化钾标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

M---酯化产物的质量, g;

56.11--- $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氢氧化钾的 1mL 的相当量, mg。

$$\text{酯化率} = \frac{\text{酸值}_{\text{始}} - \text{酸值}_{\text{终}}}{\text{酸值}_{\text{始}}} \times 100\%$$

## 4.2.4 正交实验

参考相关文献<sup>[6]</sup>和根据探索试验, 选取反应温度 (A)、反应时间 (B)、催化剂用量 (C)、TMA 与醇的物料摩尔比 (D) 作为四个因素, 并对各个因素设计三个水平 (见表 4-1), 以酯化率为指标, 选用  $L_9(3^4)$  正交表进行正交试验, 正交试验数据与分析见表 4-2。



表 4-1 因素与水平

水平 level	A 反应温度(°C) reaction temperature	B 反应时间(min) reaction time	C 催化剂用量(%) catalyst dosage	D 物料摩尔比 ratio
1	120	60	1.0	1: 3
2	130	120	1.5	1: 3.5
3	140	180	2.0	1: 4

表 4-2  $L_9(3^4)$ 正交试验数据与分析

实验号 trial No.	A/°C	B/min	C/%	D	酯化率(%) yield
1	120	60	1.0	1: 3	87.64
2	120	120	1.5	1: 3.5	85.12
3	120	180	2.0	1: 4	91.11
4	130	60	1.5	1: 4	91.02
5	130	120	2.0	1: 3	87.33
6	130	180	1.0	1: 3.5	93.00
7	140	60	2.0	1: 3.5	92.37
8	140	120	1.0	1: 4	89.69
9	140	180	1.5	1: 3	90.77
$K_1$	263.87	271.03	270.33	265.74	808.05
$K_2$	271.35	262.14	266.91	270.49	
$K_3$	272.83	274.88	270.81	271.82	
$K_1/3$	87.96	90.34	90.11	88.58	
$K_2/3$	90.45	87.38	88.97	90.16	
$K_3/3$	90.94	91.63	90.27	90.61	
级差 R	2.98	4.25	1.30	2.03	
优水平	$A_2$	$B_3$	$C_1$	$D_2$	
主次因素	B>A>D>C				

#### 4.2.5 2e 的 TLC 分析

分析样品的配制：精确称量 0.50g 的样品，用甲醇溶解，转移至 50mL 容量瓶并稀释到刻度。

采用硅胶 H 自制的薄层色谱板。毛细管点样，展开剂为乙酸乙酯:石油醚=1:8(v/v)，展开时间 15-20min，展开完成后在室温且空气流通处晾干，喷磷钼酸乙醇溶液显色。

#### 4.2.6 2e 的 IR 分析

采用液膜法分析。

#### 4.2.7 2e 的 MS 分析

电子轰击源 (EI), 界面温度 350℃, 倍增电压 1.2KV, 质量扫描范围 35-600AMU, 扫描间隔 0.5s。干燥气流量 10.00L/min.

#### 4.2.8 2e 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

以  $\text{CD}_3\text{OD}$  为溶剂, 在 500MHz 核磁共振仪上进行分析。

#### 4.2.9 微波法合成 2e

称取 TMA 20.0g (0.0854 mol) 和 45.5mL 的异辛醇 (0.2989mol), 将其加入烧瓶中, 再加入 0.2g 催化剂, 搅拌均匀后, 将烧瓶放于微波炉中的托盘上, 接上冷凝管, 保持其通大气, 防止爆炸。在 130℃ 温度下, 使用输入功率为 1360W 的微波辐射 30min, 反应完毕。

反应完成以后将反应粗产物冷却至室温, 用 3%(w) 的 NaOH 中和至中性; 水洗 2-3 次后在 10kPa-11kPa 减压蒸馏脱去水和过量的异辛醇得产物, 外观为浅黄色透明液体, 产率 90% 以上, 酯化率 91.9%。用 TLC、IR 方法对产物进行分析和表征, 并且和传统加热方法制得的 2e 进行比较。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 合成 2e 优化条件的确定

由表 4-2 的结果可见, 根据级差 R 大小, 因素影响的主次顺序为: 反应时间 (B) > 反应温度 (A) > 物料摩尔比 (D) > 催化剂用量 (C)。反应时间对高酯化率有一定的作用, 反应时间可定为 180min; 反应温度以 130℃ 为宜, 温度过高会导致副产物增多, 颜色明显加深。催化剂用量对反应影响最小, 可定为 1.0%; 最后确定最优组合为:  $A_2B_3C_1D_2$ 。

按照最优条件, 进行二次调优实验, 酯化率在 93% 以上。故最后确定最优合成条件为: 在对甲苯磺酸催化下, 反应温度 130℃, 反应时间 180min, 催化剂用量 1% (以 TMA 质量计), 产率 90% 以上, 酯化率在 93% 以上。

#### 4.3.2 2e 的 TLC 分析

样品 2e 通过磷钼酸显色后出现一个蓝黑的显色中心 ( $R_f \sim 0.70$ ), 还出现了浅色的 TMA 点, 表明产物仍有很少量的 TMA, 结果示意图见图 4-1。

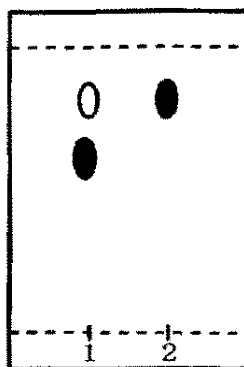


图 4-1 2e(1) 与 TMA(2) 的薄层色谱图

Fig.4-1 The Thin Layer Chromatogram of 2e (1) and TMA (2)

#### 4.3.3 2e的IR分析

图3-18所示为2e的IR图。1745  $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收为酯中羰基伸缩振动峰，非常特征；1170  $\text{cm}^{-1}$ 与1034  $\text{cm}^{-1}$ 酯中C-O键的伸缩振动吸收峰，强度很大；1460  $\text{cm}^{-1}$ 、1380  $\text{cm}^{-1}$ 为甲基不对称和对称的面内弯曲振动峰；TMA中酸酐特征吸收峰1863  $\text{cm}^{-1}$ ，1834  $\text{cm}^{-1}$ ，1786  $\text{cm}^{-1}$ ，2221  $\text{cm}^{-1}$ 和930  $\text{cm}^{-1}$ 消失。从红外结果来看，目标产物已经生成。

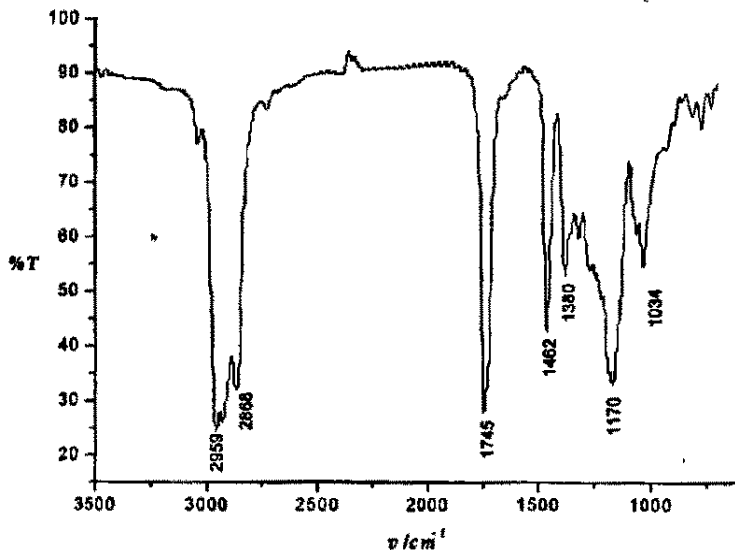


图 4-2 2e 的 IR 图谱

Fig. 4-2 IR spectrum of 2e

4.3.4 2e的MS分析

根据酯类的裂解方式，提出2e的可能裂解方式如下：

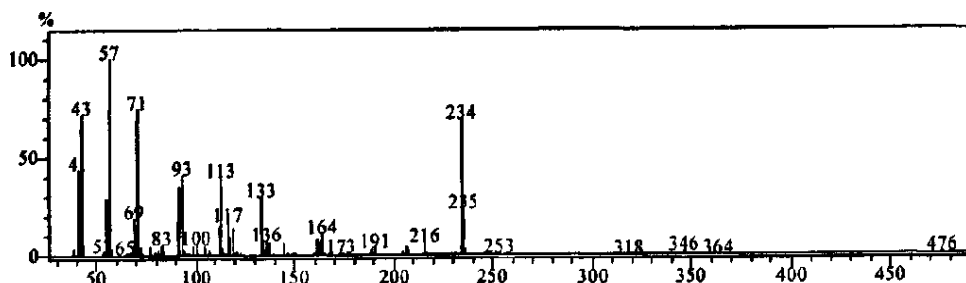
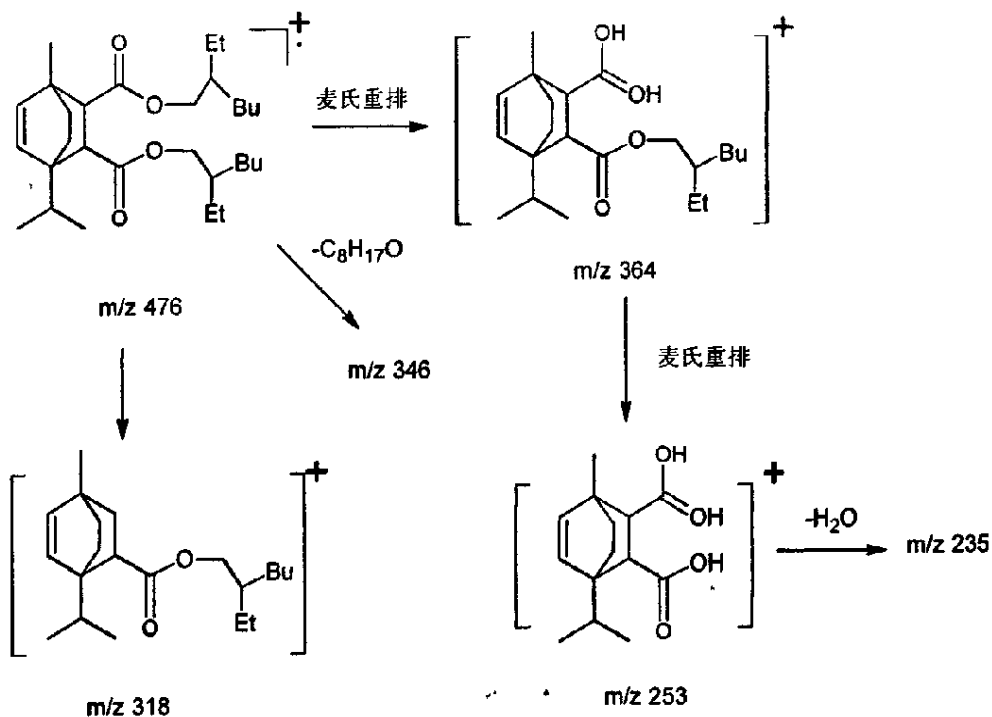


图 4-3 2e 的 MS 图

Fig.4-3 MS spectrum of 2e

4.3.5 2e的<sup>1</sup>H-NMR分析

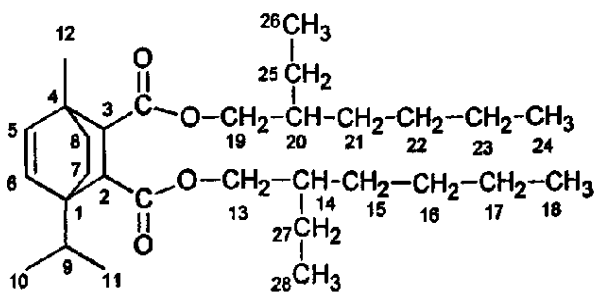


表 4-3 2e 的  $^1\text{H-NMR}$  数据Table 4-3 The  $^1\text{H-NMR}$  data of 2e

Compd.	Yield/%	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)
2e	>90	0.84 (d, $J=6.5\text{Hz}$ , H-C10), 0.98 (d, $J=6.5\text{Hz}$ , H-C11), 0.954 (s, H-C12), 0.97-0.94 (m, H-C24,18,26,28), 1.20 (m, H-C7), 1.52 (m, H-C8), 1.34-1.40 (m, H-C21-23,15-17,25,27), 1.84 (m, H-C9), 3.00 (m, H-C2,3), 3.80 (m, H-C19,13), 3.96 (m, H-C19,13), 5.75 (d, H-C5,6)

由 2e 的  $^1\text{H-NMR}$  数据可见, 化合物 2e 中含有电负性较强的酯基, 诱导效应使 C-19 上的质子电子云密度减少, 导致此亚甲基上的质子化学位移向低场移动。2e 的  $^1\text{H-NMR}$  数据见表 4-3。

#### 4.3.6 微波合成 2e 的讨论

微波合成 2e (标为 2e-mw) 的 TLC 图和 IR 图见图 4-4 和图 4-5。与传统加热法相比, TLC 的  $R_f$  值几乎一样, IR 图也大体一致, 区别只是出现了弱的 TMA 吸收峰。由此可见, 微波法亦合成了目标产物, 且反应时间大大缩短到了半个小时, 酯化率达 91% 以上。

本文仅对微波促进酯化反应做了一些尝试性实验, 证明微波辐射法可以合成目标产物, 而且能有效地加快反应进行的速度, 明显改变产物的色泽。

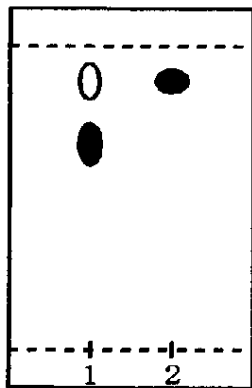


图 4-4 2e-mw(1) 与 TMA(2) 的薄层色谱图

Fig.4-4 The Thin Layer Chromatogram of 2e-mw (1) and TMA (2)

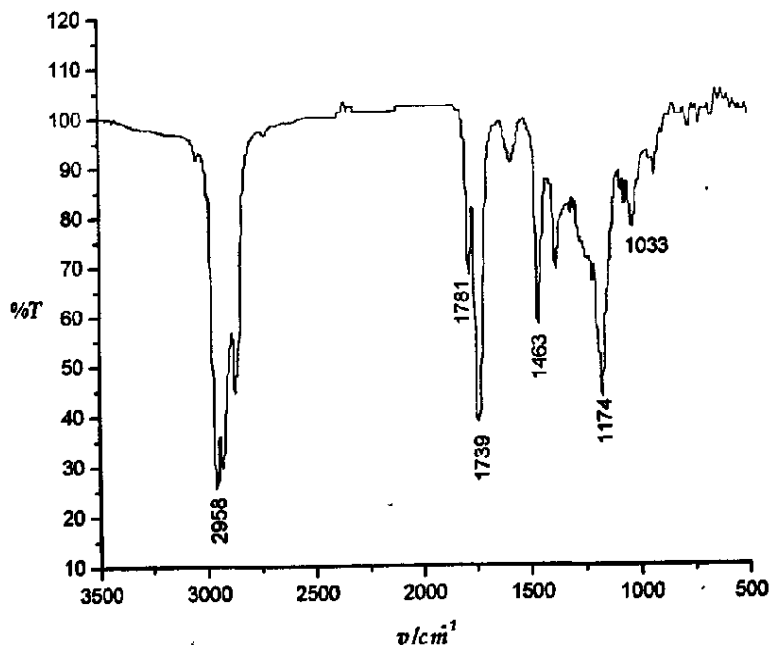


图 4-5 2e-mw 的 IR 图谱

Fig. 4-5 IR spectrum of 2e-mw

#### 4.4 小结

1. 将 TMA 与异辛醇反应, 合成了一种新型的类增塑剂物  $\alpha$ -蒎烯-马来二酸二异辛酯, 利用正交实验优化了合成的工艺条件, 并采用 TLC、IR、MS、<sup>1</sup>H-NMR 对目标产物进行了分析和表征。

2. 采用微波辐射法合成了目标产物, 与传统加热法相比, 大大缩短了反应时间, 不仅产率高, 而且产品色泽更佳。

## 参考文献

- [1] 杨鑫莉. 增塑剂DOP的合成方法进展及工艺评述[J]. 精细石油化工, 2000, (6):25-27
- [2] Gao Jin-zhang, Zhao Yan-chun, Yang Wu, *et al.* Preparation of samarium oxide nanoparticles and its catalytic activity on the esterification[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77:65-69
- [3] 孟波, 柳玉英, 王发刚, 等. 固体酸 $H_2SO_4/SiO_2$ 催化合成DOP[J]. 淄博学院学报, 2002, 4(1): 86-88
- [4] 李红, 杨辉荣, 黄承亚. 固体超强酸 $TiO_2/SO_4^{2-}$ 沸石分子筛催化合成邻苯二甲酸二辛酯[J]. 石油化工, 1998, 27(6):399-402
- [5] 陈其瑞, 张凤美, 罗明润, 等.  $La_2O_3/Al_2O_3$ 催化酯化合成邻苯—甲酸二辛酯[J]. 催化学报, 1994, 15(3):236-238
- [6] 李玉龙. 顺丁烯二酸二异辛酯的合成[J]. 合成化学, 2003, 11(4):368-370
- [7] 张加研, 毕先钧, 安鑫南, 等. 微波辐照下松香行为的研究 [J]. 西南林学院学报, 2004, 24(1):56-58

## 第五章 $\alpha$ -蒎烯-马来酰胺基乙醇的合成研究

### 5.1 引言

$\alpha$ -蒎烯-马来酰胺基乙醇(3f)的合成是用二元酸酐TMA为酰化剂,对二乙醇胺进行的N-酰化反应。合成3f可有两种方法,包括交酯法和直接合成法。交酯法是先合成TMA的二甲酯或二乙酯,再与二乙醇胺在碱性条件下反应,此合成工艺较复杂,原料消耗多,成本高<sup>[1-2]</sup>。而一般的直接法是将脂肪酸或酸酐在KOH的催化下直接与二乙醇胺反应<sup>[3-4]</sup>,此法工艺简单,成本低,但产品的碱性较强。国内外以前基本上是采用交酯法,到了八十年代人们对直接法的合成工艺做了改进,先后采用了直接法进行工业化<sup>[5]</sup>,但仍未完全革除KOH,它的存在会影响了产品的质量和颜色,表面活性剂使用范围受到一定的限制。

本文在无催化剂下用直接法合成目标产物3f,利用较高的真空与加大二乙醇胺用量来提高反应的产率和提高产品的质量,并对合成条件进行了初步的探索。反应产物经提纯后,利用TLC、IR、MS、<sup>1</sup>H-NMR等多种方法进行了分析和表征,并测定了产物的表面张力和临界胶束浓度。所合成的3f为未见文献报道的新型非离子表面活性剂。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 主要原料、试剂和仪器

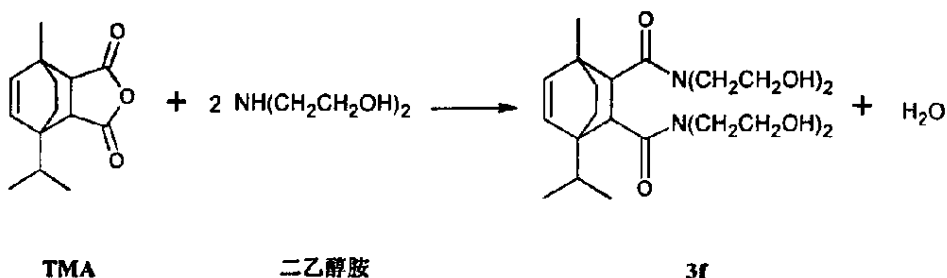
TMA(自制); 二乙醇胺(AR); 盐酸(AR); 石油醚(AR)。

DE-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂); 电动搅拌器(杭州仪表电机厂); ZXZ-0.5 型旋片式真空泵(浙江黄岩宁溪医疗器械厂); Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪(美国); 薄层层析硅胶 H(CP, 青岛海洋化工有限公司); GCMS-QP5050A 型气-质联用仪(日本岛津); ADVANCE AV 500MHz 核磁共振仪(瑞士布鲁克公司)。

#### 5.2.2 合成路线

以TMA和二乙醇胺为原料,在无催化剂下合成 $\alpha$ -蒎烯-马来酰胺基乙醇(3f),化学反应示意如下:





### 5.2.3 3f 的合成

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管，并与真空系统相连的 250mL 四口烧瓶中加入 0.085mol 的 TMA 及等摩尔的二乙醇胺，油浴升温至预定值后，反应一个小时，再加入 0.102mol 二乙醇胺，小心抽真空 (0.026-0.030MPa)，均匀搅拌反应物，到预定的时间后停止反应。降温后即得棕红色粘稠的液体，用水稀释后变为浅黄色的液体。

### 5.2.4 3f 的分析和表征

#### 5.2.4.1 3f 的 IR 分析

采用液膜法分析。

#### 5.2.4.2 3f 的 TLC 分析

分析样品的配制：精确称量 0.50g 的样品，用甲醇溶解，转移至 50mL 容量瓶并稀释到刻度。

采用硅胶 H 自制薄层色谱板。毛细管点样，展开剂为甲醇:乙酸乙酯=1:1(v/v)，再加入 1-2 滴甲酸，展开时间 15-20min，展开完成后在室温且空气流通处晾干，用碘蒸气显色。

#### 5.2.4.3 3f 的 MS 分析

电子轰击源 (EI)，界面温度 350℃，倍增电压 1.2kV，质量扫描范围 35-600AMU，扫描间隔 0.5s。干燥气流量 10.00L/min。

#### 5.2.4.4 3f 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

溶剂为 DMSO，在 500MHz 核磁共振仪上进行分析。

### 5.2.5 3f 的表面张力和临界胶束浓度(CMC)的测定

用最大气泡法测定表面张力<sup>[6]</sup>。取一定量的样品用少量蒸馏水溶解，然后在 50 mL 容量瓶中定容，分别配制浓度为 0.1 (mol/L)、0.05 (mol/L)、0.03 (mol/L)、0.01 (mol/L)、0.001 (mol/L)、0.0001 (mol/L)、0.00001 (mol/L) 的水溶液。

先测定蒸馏水的表面张力，对仪器进行校正。然后从稀到浓依次测定样品水溶液的表面张力( $\sigma$ )。表面张力( $\sigma$ )的计算公式如下：

$$\sigma = 0.5 \cdot Pgr \Delta hm = K \Delta hm$$

在选定的条件下 P、g、r 为常数，令  $K=0.5 \cdot Pgr$ （仪器常数）， $\Delta hm$  为 U 型压力计两边读数差，单位 cm。

从表面张力( $\sigma$ )与浓度(C)曲线的拐点得出临界胶束浓度(CMC)。

## 5.3 结果和讨论

### 5.3.1 合成 3f 的工艺条件讨论

本文合成 3f 时，二乙醇胺的投料量是 TMA 摩尔数的 2.2 倍，这样既可弥补二乙醇胺的挥发损失，也可促进反应趋于完全，产物的酸值进一步降低，产品的水溶性也更好。在酰胺化的过程中，先是加入 50% 的二乙醇胺，反应一定时间后再加入剩余的量，这样有利于减少酰胺酯的生成。本文还探索了反应时间和反应温度对 3f 收率的影响。

表 5-1 反应温度和时间对 3f 收率的影响

Table 5-1 The effect of reaction temperature and time on the yield of the product 3f

反应时间/h	反应温度/°C				
	100	110	120	130	140
1.0	71.7	72.5	74.1	74.1	76.4
2.0	72.7	75.8	74.6	75.4	76.5
3.0	72.8	76.7	75.4	76.6	77.9
4.0	73.8	72.9	74.5	74.6	81.5
5.0	75.6	76.3	77.8	77.8	82.6

由表 5-1 可见，最佳的反应温度在 140°C，反应时间在 4-5h，3f 的收率达 81% 以上；若反应温度高于 150°C，会致使产物的颜色急剧加深，副产物的反应速率加大。反应时间再加长，对收率的影响已经不大了，故反应时间控制在 4-5h 为宜。

### 5.3.2 3f 的 IR 分析

3369  $\text{cm}^{-1}$  处的强宽峰是羟基 O-H 的伸缩振动峰，此峰为明显的特征峰；2948  $\text{cm}^{-1}$  为甲基和亚甲基的 C-H 伸缩振动峰；1647  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺中羰基 C=O 伸缩特征振动峰，强且峰型完整。1054  $\text{cm}^{-1}$  为 C-N 键的伸缩振动峰。IR 结果示于图 5-1。

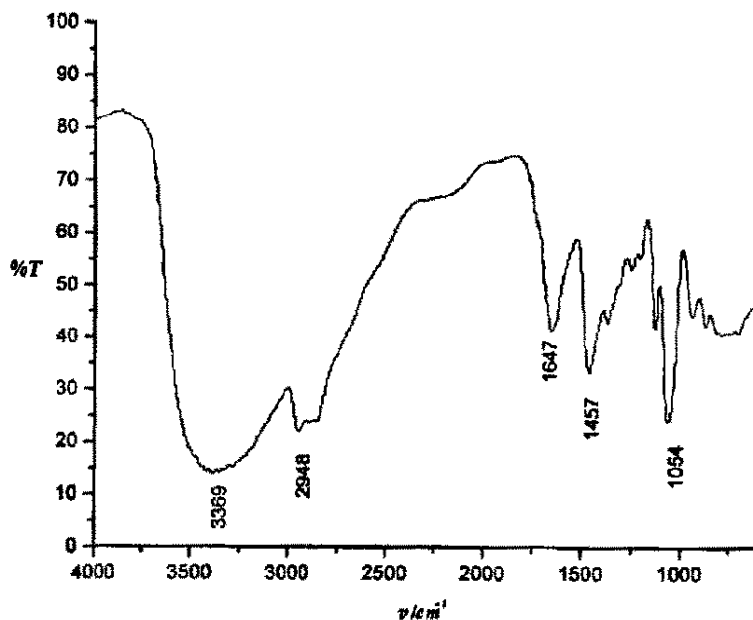


图 5-1 3f 的 IR 图谱

Fig. 5-1 IR spectrum of 3f

### 5.3.3 3f 的 TLC 分析

样品通过碘显色后出现一个黄色的显色中心 ( $R_f \sim 0.62$ ), 还出现了浅色的 TMA 点, 结果示于图 5-2。

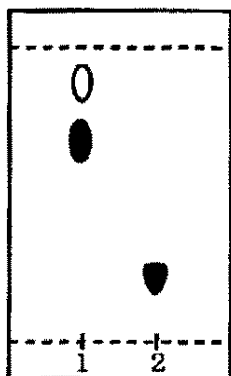


图 5-2 3f(1)与二乙醇胺(2)的薄层色谱图

Fig.5-2 The Thin Layer Chromatogram of 3f (1) and diethanolamine (2)

5.3.4 3f 的 MS 分析结果

根据酰胺类的裂解方式，提出3f的可能裂解方式如下：

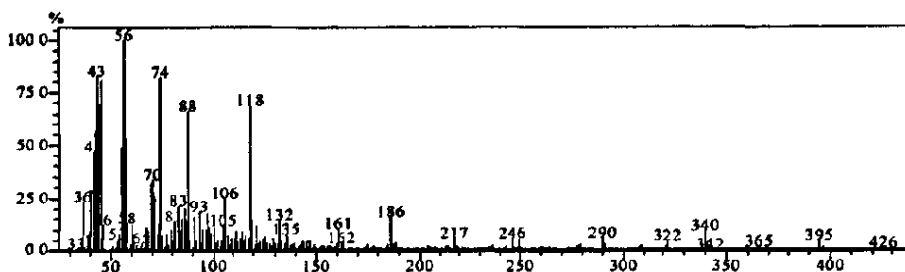
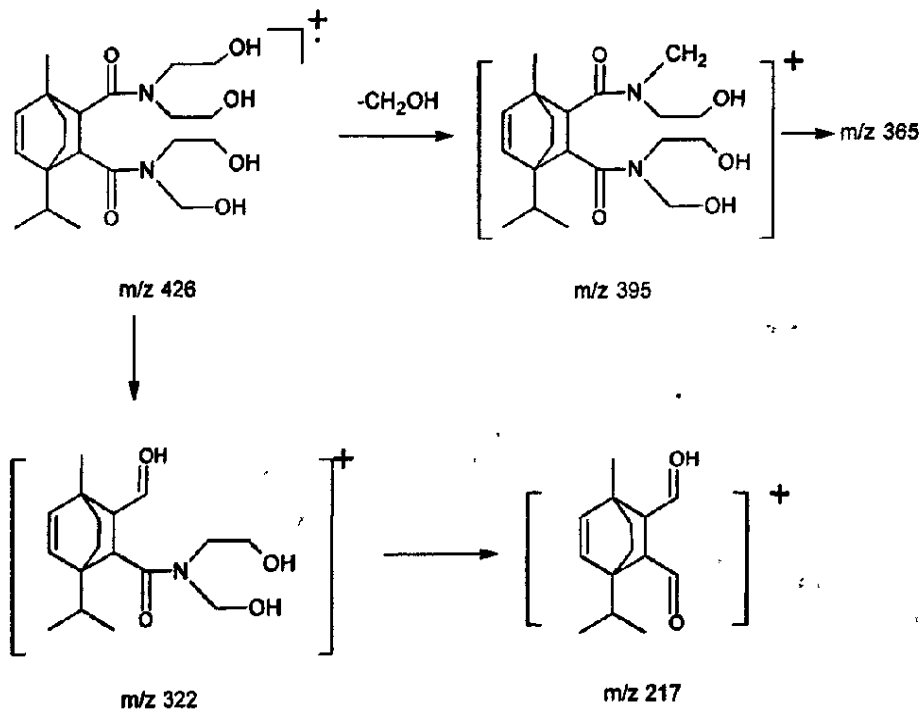


图 5-3 3f 的 MS 图

Fig.5-3 MS spectrum of 3f

5.3.5 3f 的  $^1H$ -NMR 分析结果

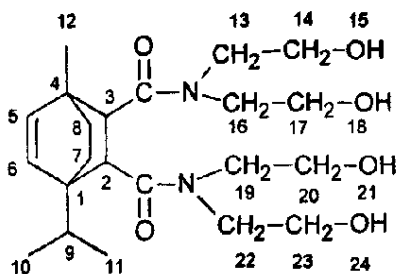


表 5-2 3f 的  $^1\text{H-NMR}$  数据

Table 5-2 The  $^1\text{H-NMR}$  data of 3f

Compd.	Yield/%	$\delta_{\text{H}}$ (ppm)
3f	>81	0.85(d,J=6.7Hz,H-C10),0.88(d,J=6.6Hz,H-C11),1.00 (s,H-C12),
		1.15 (m, H-C7),1.38(m, H-C8), 1.80 (m, H-C9),2.09 (m, H-C15,18,21,24),
		3.05 (m, H-C2,3),2.71 (m,H-C13,16,19,22),3.44 (m, H-C14,17,20,23)

由 3f 的  $^1\text{H-NMR}$  数据可见，化合物 3f 中含有电负性较强的羟基，诱导效应使邻近的质子电子云密度减少，导致亚甲基上的质子（如 C-14 上的质子）化学位移向更低场移动。3f 的  $^1\text{H-NMR}$  数据见表 5-2。

5.3.6 3f 的水溶液的表面张力和临界胶束浓度的测定结果

在室温 15.0℃ 和常压下，按前述配置各浓度的水溶液测定样品水溶液的表面张力。测得纯水时的压力计读数  $\Delta h_{\text{m}} = -0.536 \text{ kPa}$ ，文献查得此温度时纯水的表面张力  $\sigma = 73.49 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，由公式  $\sigma = K \Delta h_{\text{m}}$  计算出仪器常数  $K = -137.108$ 。再由公式  $\sigma = -137.108 \Delta h_{\text{m}}$ ，由测定的  $\Delta h_{\text{m}}$  值求出相应的  $\sigma$ ，计算结果列于表 5-3。

图 5-4 为  $\sigma$ -lgC 关系图，图中拐点处的浓度即是 CMC 值。从图中推知样品的 CMC 为  $0.3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时表面张力为  $\sigma_{\text{CMC}} = 32.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

表 5-3 3f 样品水溶液的表面张力测定结果

Table 5-3 Determination result of surface tension of 3f water solution

溶液浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	压力计读数 (kPa)	表面张力 ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )
0.00001	-0.532	72.94
0.0001	-0.475	65.12
0.001	-0.374	51.28
0.01	-0.276	37.84
0.03	-0.234	32.08
0.05	-0.233	31.94
0.1	-0.231	31.67

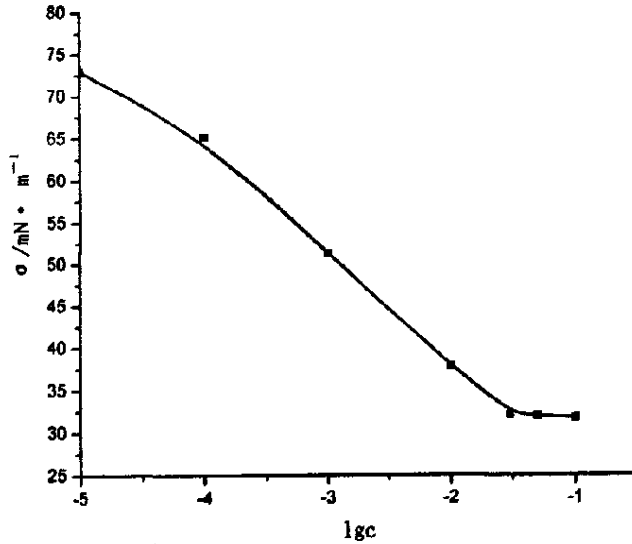


图 5-4 3f 水溶液的表面张力与浓度的关系

Fig.5-4 The relationship between surface tension of 3f water solution and concentration

#### 5.4 小结

研究表明, 在无催化剂下可用直接法合成 3f, 探索了反应条件, 得到较佳的工艺条件为: 酸酐与二乙醇胺摩尔比为 1:2.2, 反应温度 140℃, 反应时间 4 小时, 3f 的收率达 81% 以上。此外, 从产物的临界胶束浓度 CMC (为  $0.3 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时表面张力  $\sigma_{\text{CMC}} = 32.0 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 可见, 所制备的目标产物具有良好的表面活性。所合成的新型非离子表面活性剂未见文献报道。

## 参考文献

- [1] 石胜尧, 谭明胜, 齐宗伦, 等. N-酰基二乙醇胺类表面活性剂的合成与去污效果评价[J]. 解放军预防医学杂志, 1995, 13(4):275-278
- [2] 张焕斌, 高国存. 椰油酸二乙醇胺的研制[J]. 河北化工, 2001(2):24-25
- [3] 王旭珍, 徐士良, 程慧荣. 油酸酰胺基甘离子型表面活性剂的合成及其性能[J]. 精细石油化工, 2001(2): 1-4
- [4] 张秀香. TMA-酰基非离子表面活性剂的合成及应用[J]. 日用化学工业, 1998(2):11-13
- [5] 曾绍薰, 孙秀英. 用直接法制取烷醇酰胺[J]. 日用化学工业, 1982(3):22
- [6] 段文贵, 岑波, 赵树凯, 等. 去氢枞酸基新型甜菜碱类两性表面活性剂的合成[J]. 现代化工, 2004, 24(4):39-42

## 第六章 结论与展望

本论文的研究结论如下:

1. 以自制的 DLB 为催化剂,  $\alpha$ -蒎烯经催化异构与马来酸酐进行 Diels-Alder 反应合成了 TMA, 收率在 88% 以上, 纯度达 92% 以上。首次运用正交试验研究合成 TMA 的主要影响因素, 并确立了其最佳合成条件: 催化剂用量 3% (以  $\alpha$ -蒎烯的质量计), 反应温度 145 $^{\circ}$ C, 反应时间 1.0h, 反应摩尔比为 1.4:1 ( $\alpha$ -蒎烯: 马来酸酐), 该合成条件下 TMA 的收率达到文献水平, 且纯度提高 7%, 反应时间缩短了 2.5 h。

2. 首次采用 GC-MS 法对 TMA 进行了化学组成全分析, 发现除了正常的双加成物 TMA 和其同分异构体  $\alpha$ -水芹烯-马来酸酐加成物 (PMA) 外, 还发现有三种蒎烯二聚物, 一种蒎烯二聚物-马来酸酐加成物和一种蒎烯双马来酸酐加成物。

3. 在无溶剂条件下, 将 TMA 与取代苯(硫)脲反应, 合成了四种新型的具有潜在生物活性的物质 1a-1d, 讨论了合成条件及分离提纯方法, 利用 TLC、IR、UV、MS、 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  对目标产物进行了分析和结构表征。合成的四种 TMA 酰胺酸衍生物为未见文献报道的新化合物。

4. 利用 TMA 与异辛醇反应, 合成了一种新型的一类增塑剂物 2e, 采用 TLC、IR、MS 和  $^1\text{H-NMR}$  对目标产物进行了分析和结构表征。并利用正交实验确立了合成的最优工艺条件: 在对甲苯磺酸催化下, TMA 与异辛醇摩尔比 1:3.5, 反应温度 130 $^{\circ}$ C, 反应时间 180min, 催化剂用量 1% (以 TMA 质量计), 产率 90% 以上, 酯化率在 93% 以上。此外, 还采用微波辐射法合成了 2e, 与传统加热法相比, 缩短反应时间至 30min, 酯化率达 91%, 而且产品色泽更佳。

5. 研究表明, 在无催化剂条件下, TMA 可与二乙醇胺直接反应合成 3f, 探索了反应条件, 得到较佳的工艺条件: 酸酐与二乙醇胺摩尔比为 1:2.2, 反应温度 140 $^{\circ}$ C, 反应时间 4h, 3f 的收率达 81% 以上。此外, 从目标产物的临界胶束浓度 CMC (为  $0.3 \times 10^{-1} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 此时表面张力  $\sigma_{\text{CMC}} = 32.0 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 可知, 所制备的目标产物具有良好的表面活性。所合成的新型非离子表面活性剂未见文献报道。

由于时间关系, 尽管本文已在六个新化合物(1a-1d, 2e, 3f)的合成和表征等方面做了大量的探索性研究工作, 但在 1a-1d 生物活性、2e 的微波合成条件优化及其增塑性能、3f 的表面的活性的应用等方面还有待进一步研究和完善。



## 致谢

首先我要特别感谢我敬爱的导师段文贵教授，感谢导师三年多来在科研方面传授给我大量的专业知识和实验方法，使我树立起了在科学研究领域严谨、求真、创新和敬业的精神；感谢导师在生活上给予的无微不至的关怀和照顾；导师渊博的知识、严谨的科学作风、为人的风范将深深地影响我的一生，使我终生受益！

感谢岑波副教授在毕业论文实验和写作期间给予我的大力支持和帮助！

感谢周红副教授、蒋林斌博士两位班主任在学习和生活上给予的支持和帮助！

感谢林翠梧教授在学业和生活方面对我的支持和帮助！

感谢赵树凯高工在红外光谱测定、气相色谱分析、论文实验等方面的大力支持和指导；感谢赖刚老师对实验给予的大力支持和帮助；感谢林桂汕老师在气相色谱分析方面的帮助；感谢周永红高工在 GC-MS 测定中的热心帮助；感谢余在华老师在表面张力测定方面给予的指导和帮助；感谢广西师范大学的王恒山教授和吴强老师在  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  测试中给予的帮助；感谢韦万兴教授在实验方面对我的指导；感谢黄园同学七年来各个方面对我的帮助和支持；感谢覃鸿健同学、石奇同学七年来对我帮助和鼓励；感谢黄佩芳老师、顾宝群、谢小瑜、庾乐三位同学在 UV 测试中给予的帮助。感谢来自河池学院的韦瑞松老师、黄秀香老师对我的指导和帮助；同时，非常感谢师兄任云两年来对我的帮助和支持，感谢师兄罗轩在产物分离方面的指导；也非常感谢班丽娜、张晓丽、耿哲、陈春红、黎香荣、左振宇等给我的帮助和支持。

感谢在论文期间所有指导和帮助过我的老师、同学、师弟、师妹！

感谢我的父母、亲人、朋友一直以来对我无怨无悔的支持和帮助！

感谢广西大学化学化工学院的领导、老师、同学对我的培养、关心和支持！

感谢评审论文和出席论文答辩会的各位专家在百忙中给予悉心的指导！

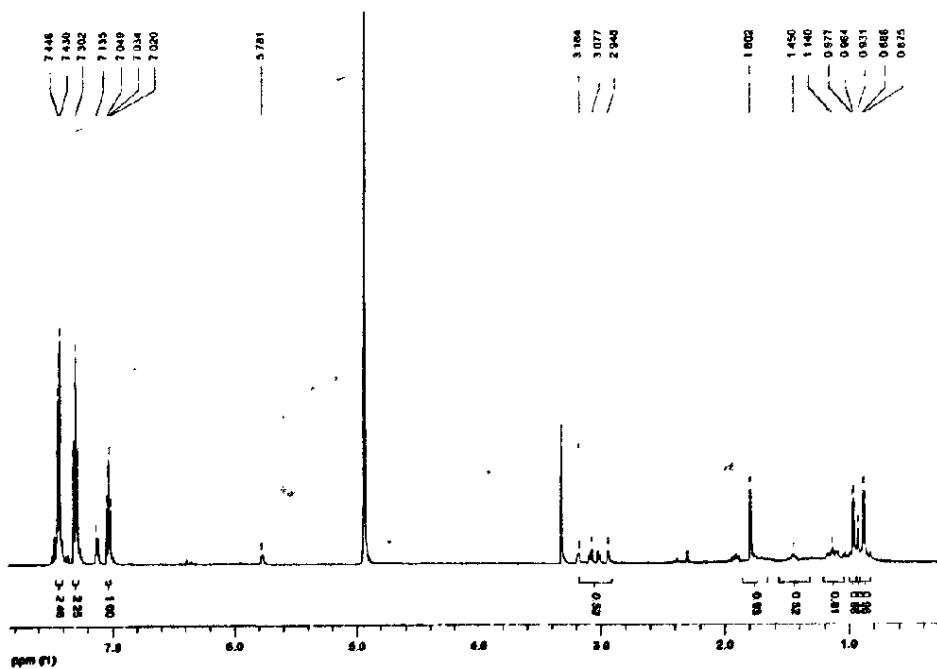
罗常泉

2006年4月

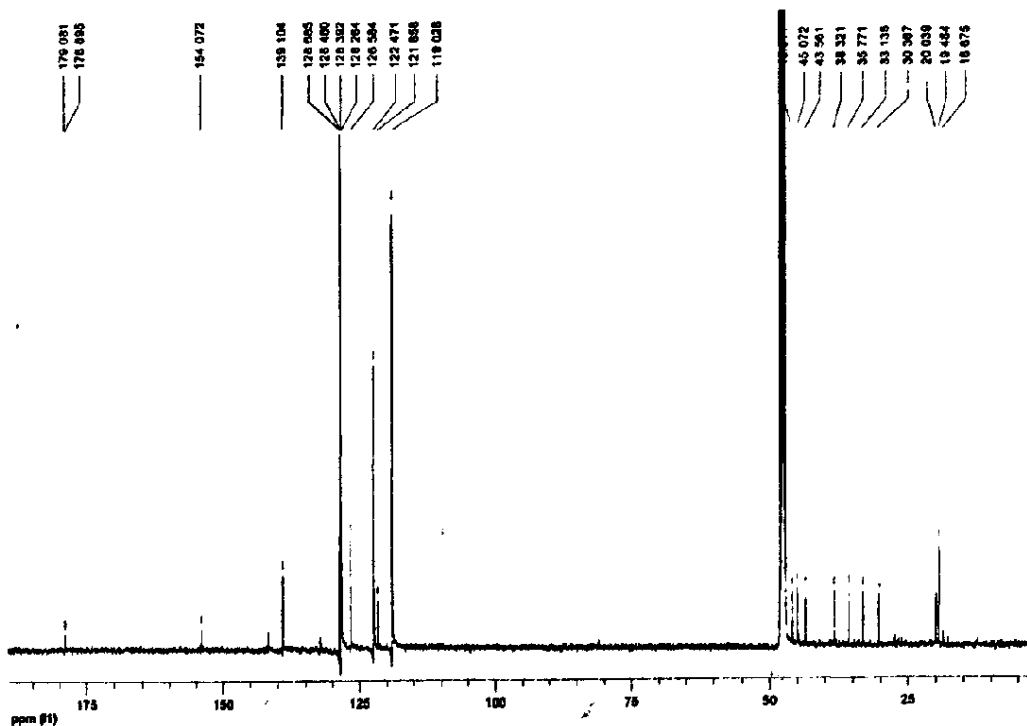
## 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] LUO Chang-quan, DUAN Wen-gui, CEN Bo, BAN Li-na. Study on a New Technology of Synthesizing  $\alpha$ -Pinene-Maleic Anhydride Adduct [J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2006, 31(1):15-19
- [2] 罗常泉, 段文贵, 岑波, 班丽娜.  $\alpha$ -蒎烯-马来酸酐加成物合成研究[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(3) (accepted, in press)
- [3] 岑波, 罗常泉, 段文贵, 赵树凯, 赖刚. 去氢枞酸蔗糖酯的溶剂法合成[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(2): 269-272
- [4] 岑波, 段文贵, 任云, 罗常泉. 松香-蔗糖基双子表面活性剂的合成研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(6): 65-69

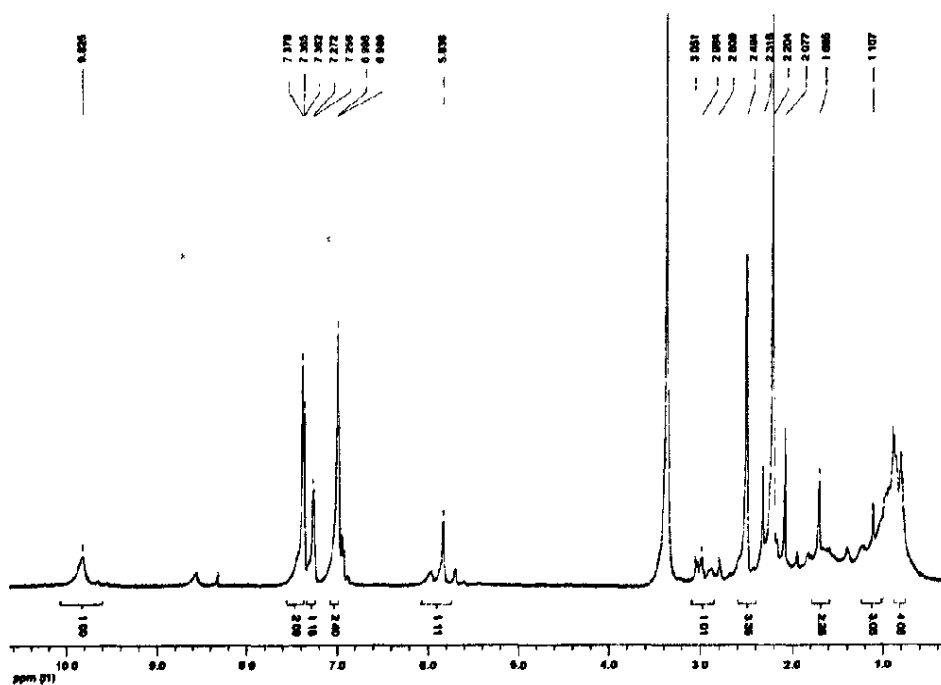
附录



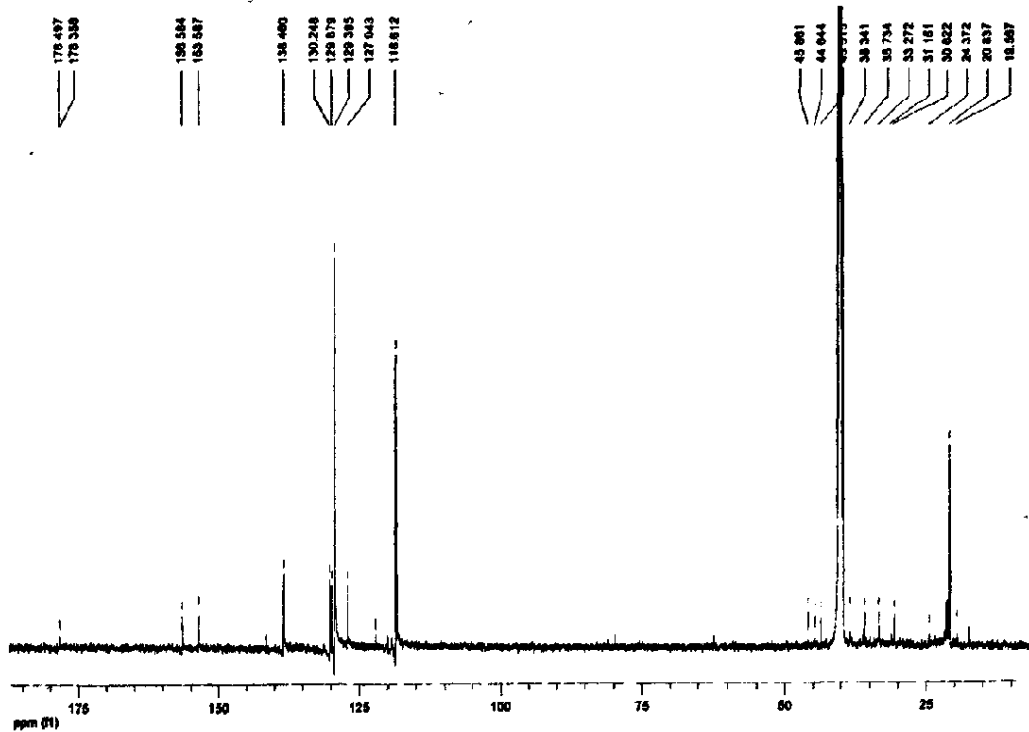
1a <sup>1</sup>H-NMR



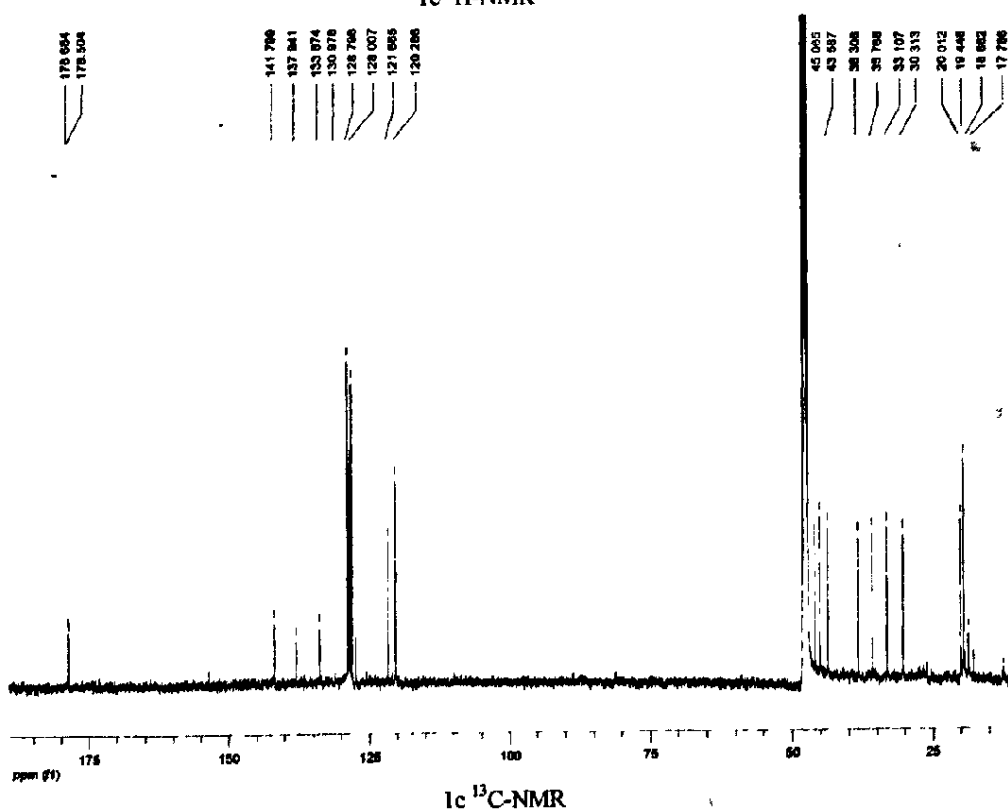
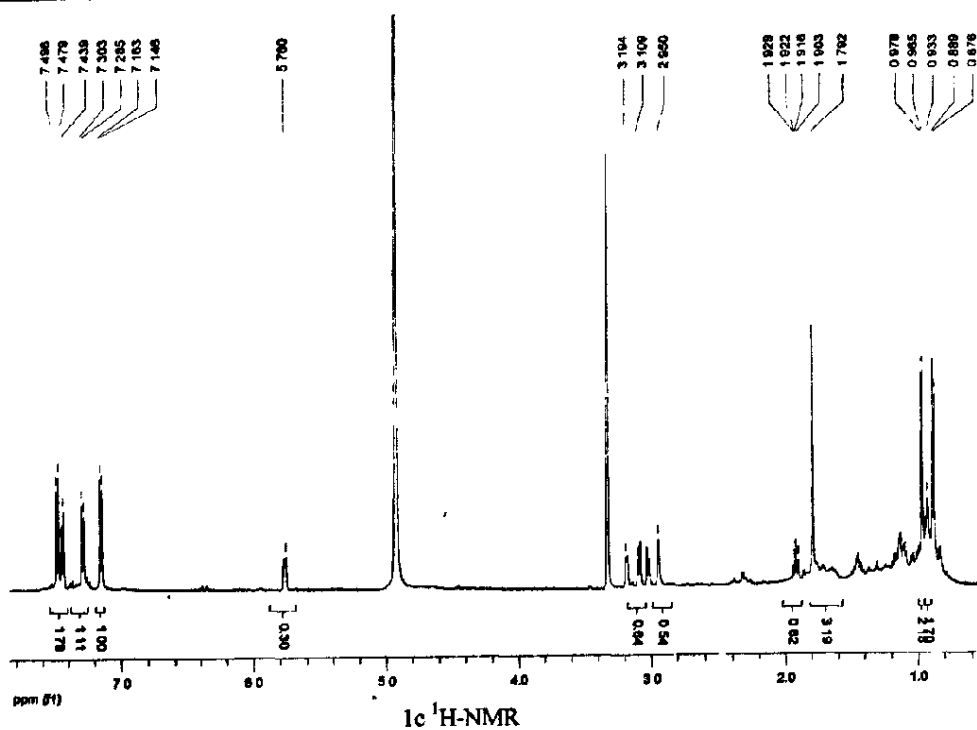
1a <sup>13</sup>C-NMR

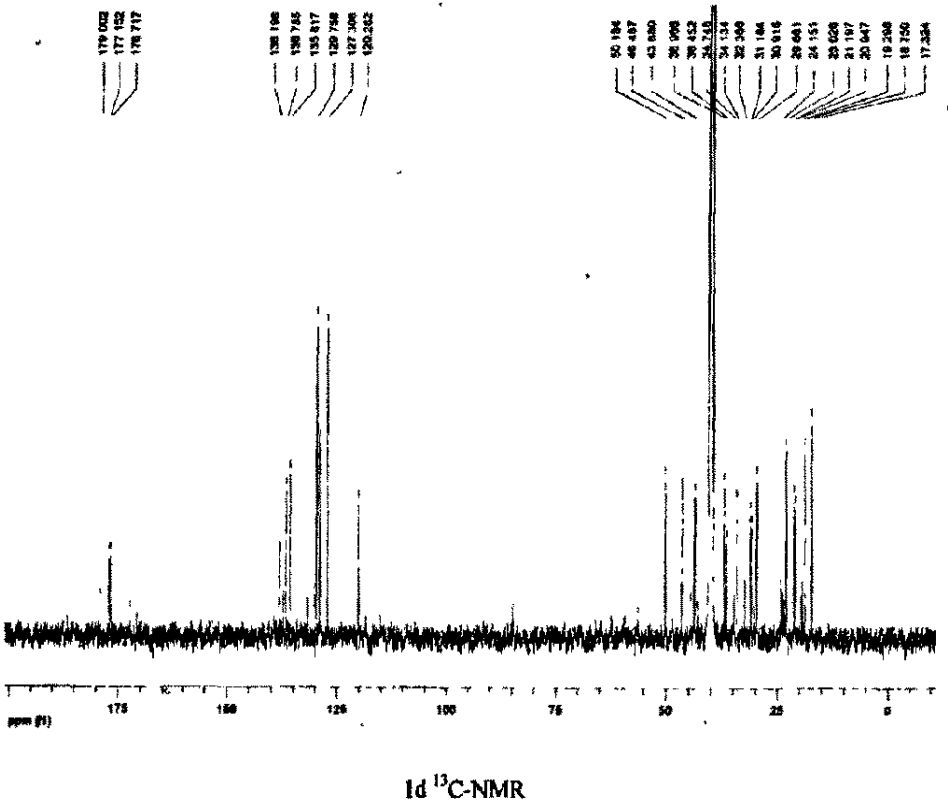
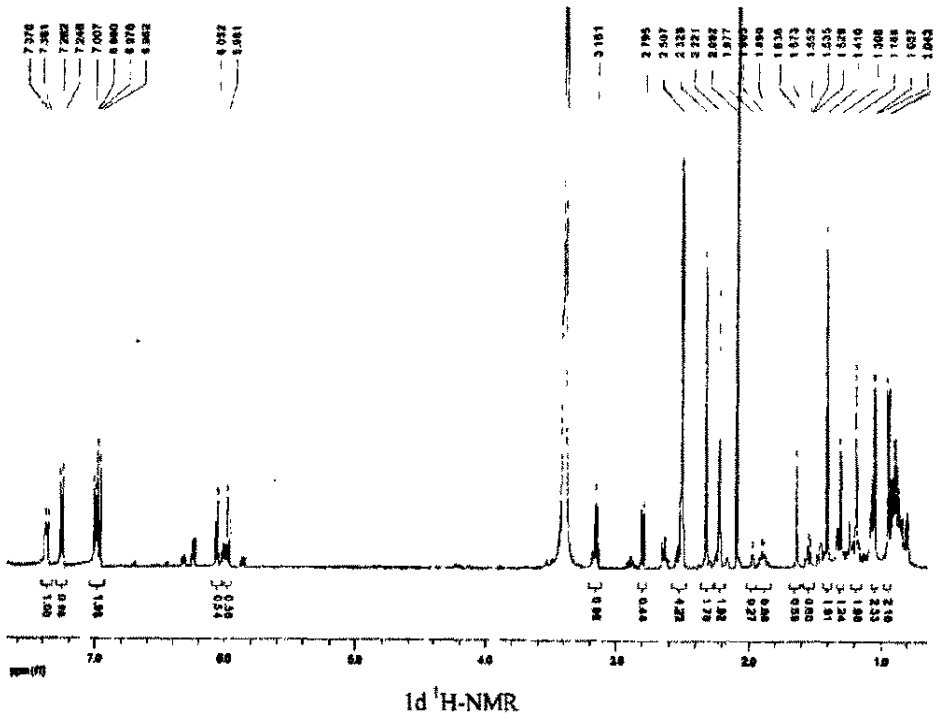


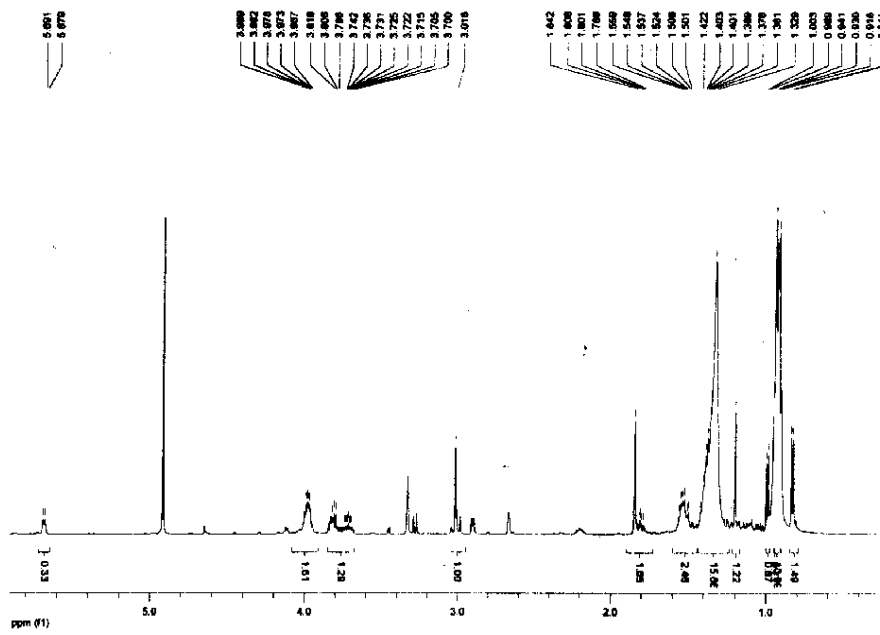
1b <sup>1</sup>H-NMR



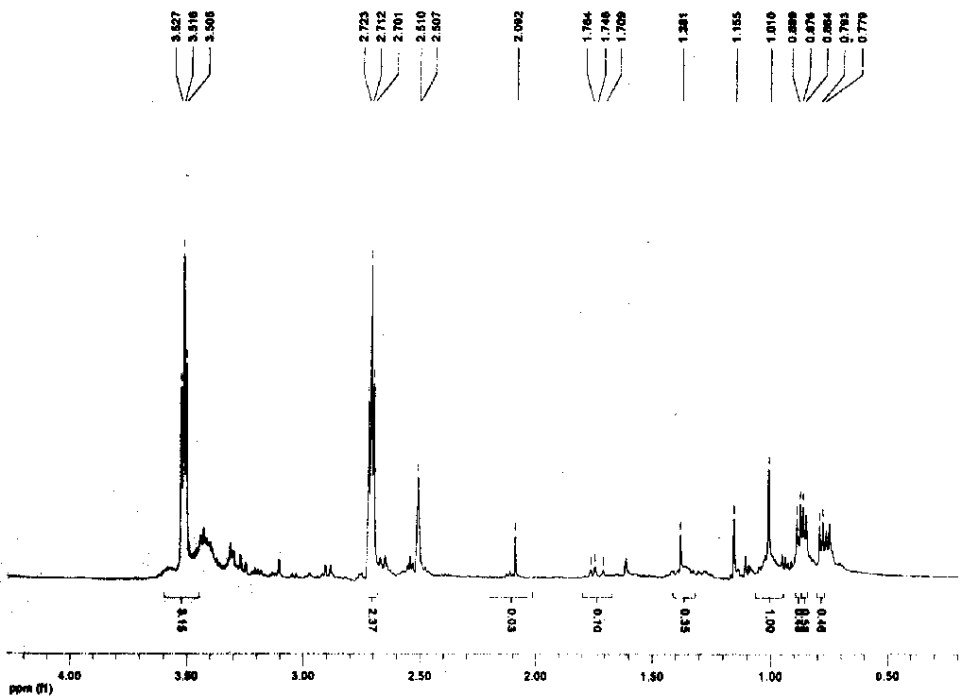
1b <sup>13</sup>C-NMR







2e  $^1\text{H-NMR}$



3f  $^1\text{H-NMR}$