

冰片二烯的合成研究

李开婧, 曾 韬*, 冯 涛, 吴振华, 窦丽英, 杨晓琴

(南京林业大学化学工程学院; 国家林业局林产化学加工工程重点
开放性实验室, 江苏 南京 210037)

摘 要: 以 α -蒎烯为原料合成 2,6-二氯蒎烷,再以 2,6-二氯蒎烷为原料合成冰片二烯。 α -蒎烯合成 2,6-二氯蒎烷反应,当 α -蒎烯和 NaHCO_3 的物质的量之比为 1:1 时,控制温度 $-10\text{ }^\circ\text{C}$,反应 7 h 后,2,6-二氯蒎烷的得率最高。2,6-二氯蒎烷合成冰片二烯的工艺条件为,以叔丁醇钾为消除反应试剂,2,6-二氯蒎烷与叔丁醇钾的物质的量之比为 1:4,二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂、反应温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 3 h。采用 FT-IR、GC-MS 和 $^1\text{H NMR}$ 等方法对 2,6-二氯蒎烷和冰片二烯进行了结构鉴定。

关键词: α -蒎烯;2,6-二氯蒎烷;冰片二烯

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2009)S0-0059-05

Study on the Synthesis of Bornadiene

LI Kai-jing, ZENG Tao, FENG Tao, WU Zhen-hua, DOU Li-ying, YANG Xiao-qin

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University; Key and Open Lab. on
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210037, China)

Abstract: α -Pinene was used as raw material for synthesis of 2,6-dichlorocamphane. Then 2,6-dichlorocamphane was used to synthesize bornadiene. The optimal conditions of 2,6-dichlorocamphane synthesis were: mole ratio of NaHCO_3 to α -pinene 1:1, reaction temperature $-10\text{ }^\circ\text{C}$, and reaction time 7 h. The optimal conditions of synthesizing bornadiene by 2,6-dichlorocamphane were: reaction temperature $120\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 3 h, *t*-BuOK as eliminating reagent, mole ratio of *t*-BuOK to 2,6-dichlorocamphane 4:1, DMF as solvent. FT-IR, GC-MS, $^1\text{H NMR}$ and elemental analysis were used to identify the structures of 2,6-dichlorocamphane and bornadiene.

Key words: α -pinene; 2,6-dichlorocamphane; bornadiene

冰片二烯(1,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2,5-庚二烯)为无色或淡黄色晶体,易溶于甲苯,溶于甲醇,不溶于水。冰片二烯是一种化学性质活泼的双环单萜烯化合物,与降冰片二烯(双环[2.2.1]-2,5-庚二烯)具有极其相似的分子结构。降冰片二烯类化合物是一类令人关注的高性能、大容量的太阳能储能材料^[1-2],可与乙烯生物合成抑制剂一起配制成保鲜剂^[3],还可应用于各种烯烃聚合立体结构调控剂^[4]、均相贵金属催化剂的配位体^[5]和全加氢后用作赛车、导弹和火箭的高能燃料。但降冰片二烯是由石油产品环戊二烯或双环戊二烯^[6-8]和乙炔在高温高压下反应制得,制备条件苛刻,工艺要求严格。在石油危机日趋严重的今天,寻找替代资源显得尤为重要。松节油等天然精油中的萜烯化合物可以作为人工合成冰片二烯物质的原料。我国是天然精油生产大国,年产工业级松节油约 12~15 万吨。探索松节油合成冰片二烯进而用冰片二烯代替降冰片二烯进行聚合加工成太阳能储能材料或进行其他高价值的应用,为可再生资源的开发利用开辟了一条新的途径。

1 实验

1.1 主要原料及试剂

α -蒎烯(GC 纯度 97.29%),广东德庆荣华化工有限公司生产;碳酸氢钠、叔丁醇钾、二甲基甲酰胺

收稿日期:2009-06-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30771686)

作者简介:李开婧(1982-),女,江苏镇江人,硕士生,研究方向:林产化学加工工程

* 通讯作者:曾 韬,男,江西宁都人,教授,博士生导师,从事林产化工教学与科研工作;E-mail:zengtao@njfu.com.cn。

(DMF)、无水硫酸镁等均为分析纯。

1.2 主要仪器及设备

Bruker AV 400 MHz 核磁共振波谱仪 ($^1\text{H NMR}$); Shimadzu 2010-A 气相色谱仪 (GC); Finnigan Trace DCQ 气-质联用仪 (GC-MS); Nicolet 380 FT-IR 红外光谱仪 (FT-IR); Vario EL II 型元素分析仪; BRUKER AXS SMART APEX II CCD 单晶 X 射线衍射仪; 有机合成反应装置等。

1.3 2,6-二氯莰烷的合成^[9]

在 100 mL 三口烧瓶中加入干燥的 20 g α -蒎烯 (蒎烯先用少量金属钠处理) 和适量 NaHCO_3 , 反应烧瓶浸设在低温浴槽中, 在 $-25\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 通入干燥氯气 (Cl_2) 进行反应。9 h 以后停止反应, 得到的粗产物, 进行测试分析。

1.4 冰片二烯的合成^[10-12]

在四口烧瓶中加入纯化后的 2,6-二氯莰烷 50 g, 适量的不同种类的溶剂, 不同种类的消除试剂, 在 $80\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 1~4 h 后, 停止反应, 冷却至室温。经多次水洗、石油醚萃取、分液后, 得到含冰片二烯的石油醚溶液。再经无水硫酸镁干燥处理后, 常压蒸出溶剂, 得到无色晶体产物, 进行测试分析。

1.5 测试及表征方法

GC 分析条件: 色谱柱 DB-5 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$); 载气 He; 载气流速 0.8 mL/min ; 程序升温 $40\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, $5\text{ }^\circ\text{C/min}$; 气化室温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$; 进样口温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 。MS 分析条件: 离子源温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$; 扫描范围 $50\sim 400\text{ u}$ 。

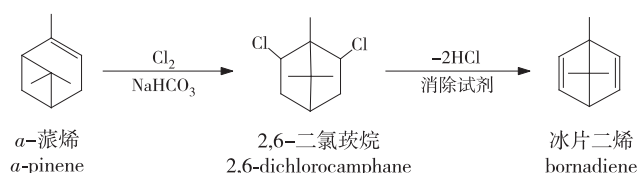
红外光谱 (FT-IR) 分析: 制样模式: 溴化钾压片; 扫描次数: 32; 处理软件: Nicolet V6.0。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 分析: 氘代 DMSO, 四甲基硅烷为内标。

元素分析: 气体压力: 氮气 0.2 MPa ; 氧气 0.025 MPa ; 气体流速: 氮气 198 mL/min ; 燃烧炉温度: $950\text{ }^\circ\text{C}$; 还原炉温度: $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

由 α -蒎烯合成冰片二烯的反应式为:



由上反应式看出, 本研究所合成的冰片二烯从结构上来看, 与降冰片二烯非常相似, 仅仅多了 3 个甲基 (见右式)。

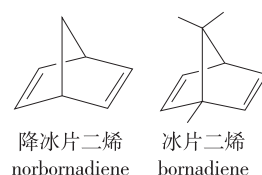
2.1 反应条件对 α -蒎烯合成 2,6-二氯莰烷的影响

2.1.1 反应温度 以 α -蒎烯和 NaHCO_3 之比 (物质的量之比, 下同) 为 2:1, 分别在 -25 、 -20 、 -15 、 -10 、 -5 、 0 、 5 、 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 通入干燥的氯气反应 9 h。

由表 1 可知, 在 $-25\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 随着反应温度的降低, 反应活性反而上升。在相同反应条件下, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的效果最好, 产物得率达 17.4% 。

2.1.2 反应时间 以 α -蒎烯和 NaHCO_3 之比为 2:1, $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别反应 3、5、7、9、11 h。结果见表 1。由表中可以看出, 相同的反应条件下, 随着反应时间的增加, 2,6-二氯莰烷的得率逐渐增加。当反应时间达到 7 h 以后得率增加缓慢, 几乎都维持在 23% 左右。通过气相检测可以发现, α -蒎烯已反应完全, 但由于副产物较多, 导致 2,6-二氯莰烷得率无法继续升高。因此, α -蒎烯合成 2,6-二氯莰烷比较适宜的反应时间为 7 h。

2.1.3 NaHCO_3 用量 以 α -蒎烯和 NaHCO_3 之比分别为 0:1、0.5:1、0.75:1、1:1、1.5:1、2.5:1, 通入干燥的氯气与 α -蒎烯反应, 反应烧瓶浸设在低温浴槽中, 由低温浴槽控制反应温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 。从表



1 中数据可以看出,随着 α -萘烯和 NaHCO_3 的比的增加,2,6-二氯苄烷得率不断提高。当 α -萘烯和 NaHCO_3 之比为 1:1、反应时间为 7 h 时,2,6-二氯苄烷得率为 23.2%,继续提高投料比,2,6-二氯苄烷得率增加微弱,综合反应效果和经济因素,确定 NaHCO_3 投料比为 1:1 时最佳。

2.2 反应条件对冰片二烯合成的影响

2,6-二氯苄烷合成冰片二烯是一个典型的消除反应历程,研究了消除试剂种类、用量、反应温度、反应时间和溶剂种类等因素对反应结果的影响,结果见表 2。

2.2.1 消除试剂种类的影响

以 DMF 为溶剂,分别采用甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠、叔丁醇钾为消除试剂,原料与消除试剂之比(物质的量之比,下同)为 1:4,在 120 °C 下反应 5 h。从表 2 结果可以看出,消除试剂种类的改变,对整个反应体系中 2,6-二氯苄烷的转化率有着很大的影响。相同条件下,甲醇钠作为消除试剂的反应中,2,6-二氯苄烷没有发生反应,在几种消除试剂中,消除反应能力最差,相对于叔丁醇钠(叔丁醇钾),甲醇钠失去钠离子后形成的负碳离子稳定性最低,因此造成了消除能力较差,甚至不发生反应。与甲醇钠相似,乙醇钠的消除能力较低,其作为消除试剂反应时,2,6-二氯苄烷转化率仅为 13.6% (GC 数据,下同)。由于叔丁醇钠和叔丁醇钾的碱性及结构都相差不大,作为消除试剂时,对 2,6-二氯苄烷的转化率也都比较高,分别为 92.1% 和 100% (分析表明,此转化率亦为冰片二烯的选择性,下同)。因此叔丁醇钾是 2,6-二氯苄烷消除反应较适合的消除试剂。

2.2.2 反应温度的影响

以 DMF 为溶剂,采用叔丁醇钾为消除试剂,投料比 1:4,分别在 80、100、120 和 140 °C 下反应 5 h。表 2 可以看出,相同的反应时间内,随着温度的逐渐升高,2,6-二氯苄烷的转化率逐渐提高,冰片二烯的含量随之增大。当反应温度达到 120 °C 时,2,6-二氯苄烷的转化率达到 100%。

2.2.3 反应时间的影响

以 DMF 为溶剂,叔丁醇钾消除为试剂,投料比 1:4,120 °C 下分别反应 1、2、3 和 4 h。表 2 数据表明,在温度、消除试剂

等都相同的条件下,随着反应时间的延长,2,6-二氯苄烷的转化率逐渐升高,冰片二烯的含量随之增大,当在 120 °C 条件下,反应 3 h 后,2,6-二氯苄烷转化率达到 100%,冰片二烯的含量也达到了最大。因此可以认为,在反应时间小于 3 h 范围内,反应时间的延长有利于 2,6-二氯苄烷转化率的提高,

表 1 不同反应条件对反应产物得率的影响

Table 1 Effects of different factors on reaction results

反应条件 reaction conditions	得率/% yield
10	7.2
5	13.3
0	14.4
温度/°C temperature	
-5	16.0
-10	17.4
-15	16.0
-20	16.9
-25	16.9
3	3.9
5	12.3
7	22.8
9	23.0
11	23.0
0:1	11.0
0.5:1	11.1
$n(\text{原料}):n(\text{NaHCO}_3)$	17.4
$n(\text{material}):n(\text{NaHCO}_3)$	23.2
1.5:1	23.3
2.5:1	23.8

表 2 反应条件对反应物转化率的影响

Table 2 Effects of different conditions on conversion rate of the reactants

反应条件 reaction conditions	转化率/% conversion
消除试剂 eliminating reagent	
甲醇钠 sodium methoxide	0
乙醇钠 sodium ethoxide	13.6
叔丁醇钠 <i>t</i> -BuONa	92.1
叔丁醇钾 <i>t</i> -BuOK	100
温度/°C temperature	
80	41.7
100	98.3
120	100
140	100
时间/h time	
1	68.0
2	95.3
3	100
4	100
$n(\text{原料}):n(\text{消除剂})$	65.9
1:3	91.4
$n(\text{material}):$	100
1:4	100
$n(\text{eliminating reagent})$	100
1:5	100
1:6	100
溶剂 solvents	
二甲基甲酰胺 DMF	100
二甲基亚砜 DMSO	97.9
六甲基磷酰三胺 HMPT	96.9
叔丁醇 <i>t</i> -BuOH	3.9

反应3 h后,转化率达到100%,并且2,6-二氯莰烷也全部定向转化为冰片二烯,适宜的反应时间为3 h。

2.2.4 消除试剂用量的影响 以DMF为溶剂,叔丁醇钾为消除试剂,改变原料与消除试剂之比,120℃下反应3 h。从表2可以看出,随着消除试剂用量的增大,2,6-二氯莰烷的转化率逐渐升高,当投料比达到1:4时,从气相色谱分析结果可以看出,2,6-二氯莰烷的转化率达到100%,冰片二烯的含量也达到了最大。从反应原理看,2,6-二氯莰烷与叔丁醇钾的反应的物质的量之比应为1:2,但实验要求叔丁醇钾要4倍于2,6-二氯莰烷,这可能是由于整个反应体系不是绝对无水,同时也与商品叔丁醇钾质量,即纯度有一定关系。

2.2.5 溶剂的影响 分别以二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、叔丁醇(*t*-BuOH)、六甲基磷酰三胺(HMPT)等为溶剂,以叔丁醇钾为消除试剂,120℃下反应3 h。从表2数据看出,溶剂的改变,对2,6-二氯莰烷的转化率有着一定的影响,相同条件下,以叔丁醇为溶剂的反应体系中,2,6-二氯莰烷转化率只有3.9%,这可能是由于叔丁醇的沸点较低,而消除反应要求较高的反应温度,因此叔丁醇不是该反应的有效溶剂;HMPT和DMSO为溶剂的反应体系中,2,6-二氯莰烷的转化率较高,分别为96.9%、97.9%。而以DMF为溶剂的反应体系,2,6-二氯莰烷的转化率则达到了100%,由此可见,DMF为该反应的最佳溶剂。

2.3 2,6-二氯莰烷和冰片二烯的分析与表征

2,6-二氯莰烷粗产物经无水乙醇多次重结晶后,得到有特殊香气、但略刺鼻的白色针状晶体,GC纯度100%,*m. p.* 72.3℃, *b. p.* 183.0℃; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.90 (s, 6H), 0.97 (s, 3H), 1.50 (q, 2H), 1.80 (t, 1H), 2.60 (m, 2H), 4.40 (q, 2H); FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2958 ($\nu_{\text{s CH}_3}$), 2876 ($\nu_{\text{as CH}_3}$), 1389 ($\delta_{\text{s CH}_2}$), 1376 ($\delta_{\text{s CH}_3}$), 722 ($\delta_{\text{C-Cl}}$); EI-MS m/z (%): 207 (2), 170 (13), 135 (65), 107 (16), 93 (100), 77 (17), 41 (14)。元素分析:测定值:C 57.74%、H 8.21%;理论计算值:C 57.97%、H 7.73%。单晶X射线衍射结构见图1,主要特征数据见表3和表4(表中数据系BRUKER AXS SMART APEX II CCD单晶X射线衍射仪数据处理软件自动形成)^[13]。

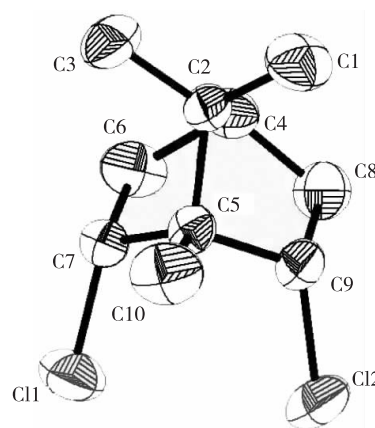


图1 2,6-二氯莰烷晶体结构椭球图(省略了所有氢)

Fig. 1 Crystal structure of 2,6-dichlorocamphane (H atoms were omitted)

表3 2,6-二氯莰烷晶体数据及结构精修参数

Table 3 Crystal data and structure refinement parameters for 2,6-dichlorocamphane

项目 items	参数 parameters	项目 items	参数 parameters
分子式 molecular formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$	数据收集的范围 θ range for data collection/ $^\circ$	2.4 ~ 27.6
分子质量 molecular mass	207.13	指标范围 index ranges	$h = -9 \rightarrow 9$ $k = -14 \rightarrow 14$ $l = -16 \rightarrow 16$
温度 temperature/K	296	可观测衍射点 reflections collected	5439
波长 wavelength/nm	0.71073	独立反射 independent reflections	1507
晶系 crystal system	单晶 monoclinic	数据/限制/参数 data/restraints/parameters	5439/1/140
空间群 space group	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{Dx}/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.287
a/nm	0.76321 (1)	μ/mm^{-1}	0.55
b/nm	1.11976 (2)	F_{000}	440
c/nm	1.25129 (2)	R_{int}	0.023
$\beta/^\circ$	90.228 (1)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.051
V/nm^3	1.06936 (3)	$wR(F^2)$	0.157
Z	4		
晶体尺度 crystal size/mm	0.50 × 0.50 × 0.40		

提纯后的冰片二烯产物 GC 纯度为 100 % ,得率 75 % ; m.p. 28.9 °C , b.p. 127.8 °C ; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (s, 6H) , 1.16 (s, 3H) , 3.05 (s, 1H) , 6.35 (d, 2H) , 6.62 (t, 2H) ; FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) : 2958 ($\nu_{\text{as}=\text{CH}}$) , 2930 ($\nu_{\text{as} \text{CH}_3}$) , 2872 ($\nu_{\text{s} \text{CH}_2}$) , 1458 ($\delta_{\text{s} \text{CH}_2}$) , 1351 ($\delta_{\text{s} \text{CH}_3}$) ; EI-MS m/z (%) : 134 (3) , 119 (100) , 103 (8) , 91 (65) , 77 (18) , 65 (11) , 51 (8) , 41 (14) 。元素分析:测定值:C 88.96 % ; H 11.56 % ;理论计算值:C 89.55 % ; H 10.45 % 。

3 结论

3.1 α -蒎烯合成 2,6-二氯蒎烷的工艺条件是:以干燥氯气为氯化剂、反应温度 -10 °C ,反应时间 7 h , NaHCO_3 和 α -蒎烯的物质的量之比为 1:1 。

3.2 2,6-二氯蒎烷合成冰片二烯的工艺条件是:二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,反应温度 120 °C ,反应时间 3 h ,叔丁醇钾为消除试剂,2,6-二氯蒎烷与叔丁醇钾的物质的量之比为 1:4 。

3.3 通过 $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR、GC-MS 和元素分析等方法,确定合成的目标产物分别为 2,6-二氯蒎烷和冰片二烯。通过单晶 X 射线衍射测定了 2,6-二氯蒎烷的单晶结构。在国内首次以松节油为原料合成冰片二烯。冰片二烯的合成成为我国松节油的高价值综合利用和合成功能性高分子材料等方面提供了实验依据和新型的单体材料。

参考文献:

- [1] TAKASHI I, CHIKARA H, TADATOMI N. Synthesis and solar energy storage property of polymers containing norbornadiene moieties [J]. *Macromolecules*, 1992, 25(1) : 21-26.
- [2] WRIGHT M E, ALLRED G D, WARDLE R B, et al. Polymers containing ring-strain energy(1). New monomers and polymers based on cyclopropane, norbornadiene, and quadricyclane [J]. *J Org Chem*, 1993, 58 (15) : 4122-4126.
- [3] RADEMACHER W, CHARLES W, HELPERT, et al. Plant growth retardants in combination with inhibitors of ethylene biosynthesis or action: US, 5869424 [P]. 1999.
- [4] LI Feng-kui, LAROCK R C. New soybean oil styrenedivinylbenzene thermosetting copolymers (V). Shape memory effect [J]. *J Appl Sci*, 2002, 84: 1533-1543.
- [5] SUNDARRAJ S, TIEN-YAU L. Norbornadiene as an efficient hydrogen scavenger for the palladium-catalyzed conversion of hydrosilanes to alkoxy silanes [J]. *Chem-Inform*, 2003, 67: 6860.
- [6] JULIUS H, TALLAHASSEE F, ERNEST F, et al. Dienic hydrocarbons and derivatives thereof: US, 2875256 [P]. 1959.
- [7] 徐泽辉, 高进, 叶军明, 等. 2,5-降冰片二烯的制备 [J]. *精细化工*, 2004, 21(2) : 157-160.
- [8] 陈盛. 2,5-降冰片二烯的制备方法: 中国, CN 1944359A [P]. 2006.
- [9] HAROLD K, GEORGE N. Proof of the configuration of bornyl chloride: Observations on the non-reactivity of bornyl dichloride [J]. *J Am Chem Soc*, 1956, 78(22) : 5943-5945.
- [10] ROBERT M, WILLCOT T, CLINTON J. Bornadiene thermolysis. A new entry into the trimethylpropylidene labyrinth [J]. *J Am Chem Soc*, 1968, 90(12) : 3287-3288.
- [11] SEAN G T, BERNARD J, JACQUELYN B, et al. Chemistry of the 2-pinanol(2). Investigation of the utility of the enhanced basicities of the pinanoxide bases [J]. *J Org Chem*, 1980, 45(5) : 900-906.
- [12] BERNARD J K, SEAN G T. Alkoxides of 2-pinanol: US, 4289917 [P]. 1981.
- [13] ZENG T, LI K J, LI Y. Crystal structure 2,6-dichloro-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptane, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ [J]. *Zeitschrift für Kristallographie—New Crystal Structures*, 2009, 224(3) : 1-2.

表 4 2,6-二氯蒎烷的选择性键长和键角

Table 4 Selected bond lengths and bond angles of 2,6-dichlorocamphane

键型 bond type	键长/nm bond lengths
Cl(1)—C(7)	0.1802(2)
Cl(2)—C(9)	0.1806(3)
键型 bond type	键角/° bond angle
Cl(1)—C(7)—C(5)	117.38(17)
Cl(1)—C(7)—C(6)	114.19(18)
Cl(2)—C(9)—C(5)	117.41(19)
Cl(2)—C(9)—C(8)	113.26(17)