

取代芳烃电解氧化产物的 GC- MS 分析(II)

毕良武¹, 刘先章¹, 许鹏翔², 赵振东¹, 储富祥¹

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042;

2. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 GC- MS 方法, 分析了 3 种取代芳烃直接电解氧化的产物; 从甲苯电解氧化产物中鉴定出 7 种主要成分, 从对甲基苯甲醚电解氧化产物中鉴定出 6 种主要成分, 从对叔丁基甲苯电解氧化产物中鉴定出 6 种主要成分; 根据成分鉴定和含量测定结果, 解释了以获取目标产物苯甲醛、对甲氧基苯甲醛和对叔丁基苯甲醛为目的的电解氧化反应要求。

关键词: 取代芳烃; 电解氧化; 气相色谱- 质谱

中图分类号: O657. 63; O625. 1 文献标识码: A 文章编号: 1004- 4957(2004) 02- 0072- 03

Analysis of Electrolytic- oxidation Products of Substituted Aromatics by GC- MS (II)

BI Liang_wu¹, LIU Xian_zhang¹, XU Peng_xiang², ZHAO Zhen_dong¹, CHU Fu_xiang¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The GC- MS analyses of electrolytic- oxidation products of three substituted aromatic compounds are reported in this paper. Seven, six and six major constituents have been identified in the electrolytic- oxidation products of toluene, *p*-methyl anisole and *p*-*tert*-butyl toluene, respectively. Since the required target products of electrolytic oxidation for the above three substituted aromatic compounds are benzaldehyde, 4-methoxy benzaldehyde and *p*-*tert*-butyl benzaldehyde, our findings on the yields of the oxidation products have been discussed in terms of the extent of electrolysis.

Key words: Substituted aromatics; Electrolytic oxidation; GC- MS

作者已对两种取代芳烃——对异丙基甲苯和对二甲苯的直接电解氧化产物进行了 GC- MS 分析^[1]。本文在前文的基础上, 再分别对另外 3 种取代芳烃——甲苯、对甲基苯甲醚和对叔丁基甲苯的直接电解氧化产物进行分析。

通过对上述 3 种取代芳烃电解氧化反应产物中各成分的鉴定和含量测定, 可以提高对取代芳烃直接电解氧化反应的全面认识, 并实现对电解氧化反应深度的跟踪和控制, 为选择性地合成苯甲醛、对甲氧基苯甲醛和对叔丁基苯甲醛等取代芳醛服务。苯甲醛、对甲氧基苯甲醛和对叔丁基苯甲醛都是重要的合成香料或中间体^[2, 3]。

1 实验部分

1. 1 试 剂

甲苯(纯度大于 98. 5%), 对甲基苯甲醚(纯度大于 98. 0%), 对叔丁基甲苯(纯度大于 95. 0%); 甲醇(AR), 乙酸(AR), 氟硼酸钠(CP)。

1. 2 电解实验操作

电解试验装置及电解条件与前文相同^[1]。将 200 mL 甲醇- 乙酸(体积比 5~ 10: 1)混合溶剂与 2. 0~ 4. 0 g 氟硼酸钠(支持电解质)一起加入电解槽中, 再加入 0. 05~ 0. 30 mol 甲苯(或对甲基苯甲醚、对叔丁基甲苯)。控制阳极电流密度为 0. 01~ 0. 03 A/cm², 电解温度为 20~ 30 ℃。在电解氧化到指定程度后, 取样做 GC- MS 分析。

收稿日期: 2003- 03- 14; 修回日期: 2003- 12- 23

作者简介: 毕良武(1966-), 男, 江苏盐城人, 副研究员, 博士。

1.3 分析方法

分析方法也与前文相同^[1]。气质联用仪(Varian Saturn 2000) 由美国 Varian 公司制造, 装有 CP_sil 8 CB 柱(0.25 mm×30 m)。柱温控制分别为: 60℃保持 3 min, 以 6℃/min 升温至 220℃并保持 5 min (甲苯电解氧化产物); 100℃保持 3 min, 以 5℃/min 升温至 200℃并保持 5 min(对甲基苯甲醚电解氧化产物); 100℃保持 5 min, 以 5℃/min 升温至 200℃并保持 5 min(对叔丁基甲苯电解氧化产物)。质谱条件为: EI 离子化方式, 离子阱温度 150℃, 接口温度 280℃, 倍增器电压 1 600 V, 发射电流 15 μA, 扫描范围 40~ 650 *m/z*。样品经过干燥处理。成分鉴定主要依据质谱数据库(NIST 98 和 WILEY 7.0) 进行自动比对。各成分含量测定采用面积归一化法。

2 结果与讨论

2.1 甲苯电解氧化产物成分鉴定

甲苯电解氧化产物中的 7 种主要成分得到鉴定, 它们的 GC- MS 分析结果见表 1, 化学结构式见图 1。电解氧化产物比较复杂, 有氧化中间产物苄甲醚(D- 1), 目标产物苯甲醛(C- 1) 以及对应的苯甲醛二甲缩醛(E- 1), 苯甲醛与苯甲醛二甲缩醛两者之和为 49.75%。主要副产物有氟代甲苯(B- 1)、乙酸苄酯(F- 1)和对甲氧基苯甲酸甲酯(G- 1)。氟代甲苯(B- 1)的形成与支持电解质氟硼酸钠的存在有关, 苄甲醚(D- 1)为甲氧基化反应不充分时的产物, 乙酸苄酯(F- 1)的形成与氧化中间产物及溶剂乙酸的存在有关, 而 G- 1 则为甲氧基化反应过头的产物(其中苯环也发生了甲氧基化反应), 通过检测它们(包括原料 A- 1)的含量变化, 可以判断电解氧化反应的程度。

表 1 甲苯电解氧化产物 GC- MS 分析结果
Table 1 Analytical results of electrolytic oxidation products of toluene

No	<i>t_R</i> /min	Relative content/%	MS fragment <i>m/z</i> (<i>I</i> _{rel} /%)	<i>M_r</i>	Compound
A- 1	3.66	25.43	92(43), 91(100), 65(20), 63(11), 50(10)	C ₇ H ₈	Toluene
B- 1	5.09	1.86	110(45), 109(100), 83(26), 63(11), 51(10), 50(14)	C ₇ H ₇ F	(Fluoromethyl) benzene
C- 1	7.88	10.35	106(36), 105(100), 78(13), 77(82), 74(11), 51(37), 50(37)	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde
D- 1	8.44	28.88	122(35), 121(50), 92(42), 91(100), 79(11), 77(34), 65(27), 51(18), 50(14)	C ₈ H ₁₀ O	(Methoxymethyl) benzene
E- 1	11.59	20.87	152(1), 122(10), 121(100), 105(12), 91(35), 77(40), 51(15)	C ₈ H ₁₂ O ₂	Benzaldehyde dimethyl acetal
F- 1	12.98	0.40	150(46), 108(100), 107(30), 91(71), 79(57), 43(37)	C ₉ H ₁₀ O ₂	Benzyl acetate
G- 1	18.04	1.74	166(55), 135(100), 107(19), 92(15), 77(34), 64(11), 63(15), 50(9)	C ₉ H ₁₀ O ₃	Methyl 4-methoxybenzoate

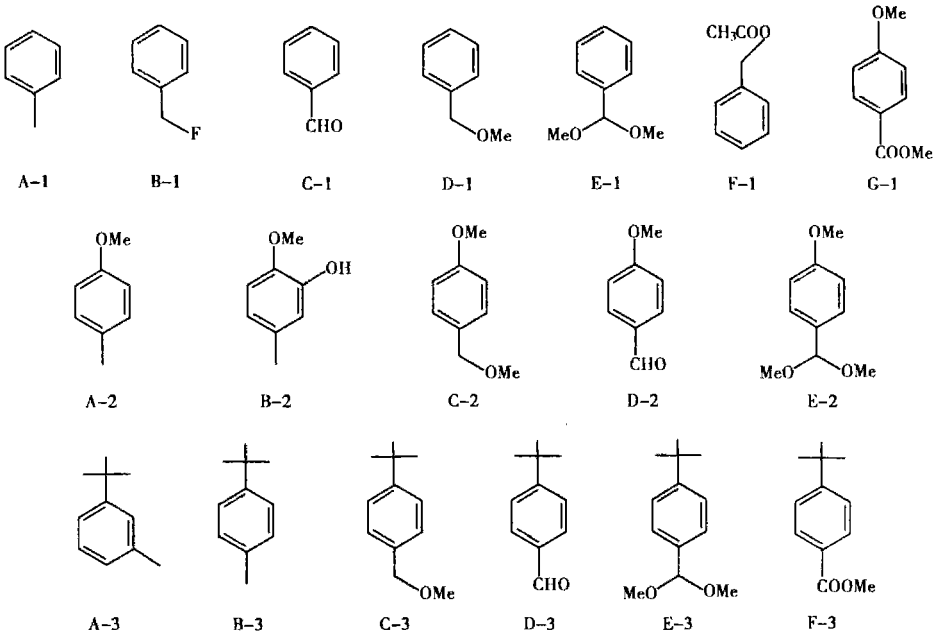


图 1 取代芳烃电解氧化产物化学结构式

2 2 对甲基苯甲醚电解氧化产物成分鉴定

对甲基苯甲醚电解氧化产物(有 6 种主要成分)的 GC- MS 分析鉴定结果见表 2, 化学结构式见图 1。根据成分鉴定结果可知, 对甲基苯甲醚分子中的甲基分别被不同程度地甲氧基化, 是本直接电解氧化反应的主反应。对甲氧基苄甲醚(C- 2)为中间氧化产物, 对甲氧基苯甲酸甲酯(G- 1)为过度氧化产物, 2_羟基_4_甲基苯甲醚(B- 2)为苯环取代产物。本次电解反应中, 对甲氧基苯甲醛(D- 2)及其二甲缩醛(E- 2)的相对总量为 46. 22%。

表 2 对甲基苯甲醚电解氧化产物 GC- MS 分析结果
Table 2 Analytical results of electrolytic oxidation products of *p*-methyl anisole

No	<i>t</i> _R /min	Relative content/%	MS fragment <i>m/z</i> (<i>I</i> _R /%)	<i>M</i> _r	Compound
A- 2	4. 34	24. 03	122(100), 121(47), 107(34), 91(27), 79(22), 77(31), 51(10)	C ₈ H ₁₀ O	<i>p</i> -Methyl anisole
B- 2	5. 24	6. 53	138(16), 123(68), 110(59), 108(49), 107(80), 95(59), 77(100), 51(39), 50(34)	C ₈ H ₁₀ O ₂	2-Hydroxy-4-methyl anisole
C- 2	8. 82	8. 48	152(55), 151(22), 122(16), 121(100), 91(20), 78(20), 77(31), 51(11), 50(10)	C ₉ H ₁₂ O ₂	4-Methoxybenzyl methyl ether
D- 2	9. 29	39. 83	136(49), 135(100), 107(20), 92(14), 77(45), 63(19), 50(15)	C ₈ H ₈ O ₂	4-Methoxybenzaldehyde
E- 2	11. 79	6. 39	182(3), 152(11), 151(100), 136(10), 135(29), 77(12)	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	4-Methoxybenzaldehyde dimethyl acetal
G- 1	12. 11	3. 23	166(59), 136(10), 135(100), 107(14), 92(12), 77(30), 63(15)	C ₉ H ₁₀ O ₃	Methyl 4-methoxybenzoate

2 3 对叔丁基甲苯电解氧化产物成分鉴定

对叔丁基甲苯电解氧化产物(有 6 种主要成分)的 GC- MS 分析鉴定结果见表 3, 化学结构式见图 1。根据成分鉴定结果可知, 对叔丁基甲苯分子中的甲基分别被不同程度地甲氧基化, 是本直接电解氧化反应的主反应。本次电解反应中, 对叔丁基苯甲醛(D- 3)及其二甲缩醛(E- 3)的相对总量为 81. 67%, 对合成对叔丁基苯甲醛有利。对叔丁基苄甲醚(C- 3)是电解氧化的中间产物, 而对叔丁基苯甲酸甲酯(F- 3)是电解氧化过度的产物。间叔丁基甲苯(A- 3)为原料中的杂质, 随着电解深度的不同, 它的含量也在降低。

表 3 对叔丁基甲苯电解氧化产物 GC- MS 分析结果
Table 3 Analytical results of electrolytic oxidation products of *p*-*tert*-butyl toluene

No	<i>t</i> _R /min	Relative content/%	MS fragment <i>m/z</i> (<i>I</i> _R /%)	<i>M</i> _r	Compound
A- 3	5. 31	0. 70	148(28), 134(12), 133(100), 105(57), 93(9), 91(14), 65(7)	C ₁₁ H ₁₆	<i>m</i> - <i>tert</i> -Butyl toluene
B- 3	5. 48	2. 75	148(27), 134(12), 133(100), 115(7), 105(52), 91(9), 57(18)	C ₁₁ H ₁₆	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butyl toluene
C- 3	10. 45	9. 07	178(20), 164(13), 163(100), 131(10), 121(18), 91(15), 45(20)	C ₁₂ H ₁₈ O	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylbenzyl methyl ether
D- 3	10. 58	26. 79	162(13), 148(12), 147(100), 119(29), 91(42), 77(8)	C ₁₁ H ₁₄ O	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylbenzaldehyde
E- 3	13. 31	54. 88	208(1), 178(15), 177(100), 162(22), 147(14), 119(8), 91(13)	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylbenzaldehyde dimethyl acetal
F- 3	13. 72	2. 15	192(10), 178(13), 177(100), 161(7), 149(20), 105(9)	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Methyl <i>p</i> - <i>tert</i> -butylbenzoate

3 结 论

- (1) 采用 GC- MS 分析方法, 从甲苯电解氧化产物中鉴定出 7 种主要成分(包括原料在内), 分别为: 甲苯(A- 1)、氟代甲苯(B- 1)、苯甲醛(C- 1)、苄甲醚(D- 1)、苯甲醛二甲缩醛(E- 1)、乙酸苄酯(F- 1) 和对甲氧基苯甲酸甲酯(G- 1)。
- (2) 采用 GC- MS 分析方法, 从对甲基苯甲醚电解氧化产物中鉴定出 6 种主要成分(包括原料在内), 分别为对甲基苯甲醚(A- 2)、2_羟基_4_甲基苯甲醚(B- 2)、对甲氧基苄甲醚(C- 2)、对甲氧基苯甲醛二甲缩醛(D- 2)、对甲氧基苯甲醛(E- 2) 和对甲氧基苯甲酸甲酯(G- 1)。
- (3) 采用 GC- MS 分析方法, 从对叔丁基甲苯电解氧化产物中鉴定出 6 种主要成分(包括原料在

(下转第 77 页)

的影响(测量误差在 3% 以内)。结果表明: 10 倍的 K^{+} 、 Na^{+} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^{-} 不干扰; 50 倍的滑石粉、糊精、硬脂酸镁、乳糖、淀粉、羟甲基纤维素不干扰。因此药物中常用的添加剂均不干扰本法对原花青素的测定。

2 5 校正曲线、检出限、精密度

在选定的最佳实验条件下, 相对发光强度与原花青素的质量浓度在 0. 2~ 3. 0 mg/L 和 3. 0~ 20. 0 mg/L 范围内呈线性关系, 回归方程分别为 $Y= 2\ 173\ x + 1\ 147. 5$ ($r= 0. 998\ 9$) 和 $Y= 72. 366\ x + 7\ 344. 9$ ($r= 0. 999\ 6$)。根据 IUPAC 建议求得方法的检出限(3σ)为 0. 1 mg/L。对 10. 0 mg/L 的原花青素平行测定 11 次, 所得的 RSD 为 1. 2%。

2 6 样品测定

2. 6. 1 样品的前处理 准确称取原花青素药品 10 粒, 研细混匀, 称取适量(相当于原花青素 160 mg)溶解, 定容于 100 mL 容量瓶中, 过滤后待测定。

2. 6. 2 样品的测定 取样品溶液 2 mL, 按试验方法测定, 计算样品含量, 结果见表 1。

表 1 样品中原花青素的测定结果及方法回收率
Table 1 Results for the determination of procyanidins samples and recovery of method

Sample	Label claim $m/(mg \cdot tablet^{-1})$	Amount $m/(mg \cdot tablet^{-1})$	Added $\rho_A/(mg \cdot L^{-1})$	Found $\rho_F/(mg \cdot L^{-1})$	Recovery $R/\%$
1*	50	48. 7	0. 48	0. 49	102
			0. 96	0. 933	97
2**	95%	96. 1%	0. 48	0. 485	101
			0. 96	0. 987	103

* grape seed(瑞士中草药有限公司); ** product: Sichuan DaLi Natural Product Company(四川大力天然产物公司)

参考文献:

[1] GUY R C E, HOME A W. Extrusion and co_extrusion of cereals in food structure- it's creation and evalution[M] . Washrington: US Government Printing Office. 1988. 331- 349
[2] MYERS R H, MONTGOMERY D C. Response surface methodology[M] . New York: John Wiley & Sons, Inc, 1995. 297- 324.
[3] 姚 开, 何 强, 吕运平, 等. 葡萄子提取物中原花青素含量不同测定方法比较[J] . 化学研究与应用, 2002, 14 (2): 230- 232.
[4] 傅武胜, 蔡一新, 林丽玉. 铁盐催化比色法测定葡萄子提取物中原花青素[J] . 食品与发酵工业, 2001, 27(10): 57- 61.
[5] LEA AGH. The phenoics of cider oligomers and polymers procyanidins[J] . Food Agric Sci, 1978, 29. 471- 477.
[6] RIGAND J, ESCRIBANO- BAILON M T, PRIEURC, et al. Nomalphase high_performance liquid chromatographic speration of procyanidins from cacao beans and grape speeds[J] . J Chromatogr, A, 1993, 654(2) : 255- 260.

(上接第 74 页)

内), 分别为: 间叔丁基甲苯(A- 3)、对叔丁基甲苯(B- 3)、对叔丁基苄甲醚(C- 3)、对叔丁基苯甲醛(D- 3)、对叔丁基苯甲醛二甲缩醛(E- 3) 和对叔丁基苯甲酸甲酯(F- 3)。对叔丁基甲苯电解氧化反应中, 对叔丁基苯甲醛及其二甲缩醛的相对总量为 81. 67%, 对合成对叔丁基苯甲醛有利。

参考文献:

[1] 毕良武, 刘先章, 许鹏翔, 等. 取代芳烃电解氧化产物的 GC- MS 分析(I) [J] . 分析测试学报, 2003, 22(4): 77- 79.
[2] 毕良武, 刘先章, 许鹏翔, 等. 有机电合成技术在香料合成中的应用[J] . 林产化学与工业, 2002, 22(3) : 70- 74.
[3] 何 坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学[M] . 北京: 化学工业出版社, 1995. 158- 172.