

微波辐照法合成冰片烯和冰片二烯

杨晓琴¹, 宁平², 郑云武¹, 黄元波¹, 郑志锋¹, 曾韬³

(1. 云南省高校生物质化学炼制与合成重点实验室, 西南林业大学材料工程学院, 云南 昆明 650224)

(2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

(3. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)

[摘要] 以源自蒎烯的 2-氯蒎烷和 2,6-二氯蒎烷为原料, 采用微波辐照法合成了冰片烯和冰片二烯, 结果表明, 以叔丁醇钾作消除试剂, N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂, 微波功率 400 W, 辐照温度 120℃条件下反应 60 min, 2-氯蒎烷和 2,6-二氯蒎烷可完全转化为冰片烯和冰片二烯, 得率分别可达 92.1%和 94.3%, 纯度分别为 95.6%和 99.9%, 该方法操作简单, 环境友好, 反应时间短且得率高。此外, 探讨了 2-氯蒎烷和 2,6-二氯蒎烷消去反应的机理, 表明该反应是一个双分子消除反应(E2)历程, 只能进行顺式消去。

[关键词] 微波辐照, 消去反应, 冰片烯, 冰片二烯, 可再生

[中图分类号] TQ351 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2016)02-0044-06

Syntheses of Bornylene and Bornadiene Using Microwave Irradiation

Yang Xiaolin¹, Ning Pin², Zheng Yunwu¹, Huang Yuanbo¹, Zheng Zhifeng¹, Zeng Tao³

(1. University Key Laboratory of Biomass Chemical Refinery & Synthesis of Yunnan Province, College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

(2. School of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

(3. Department of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Bornylene and bornadiene were synthesized using 2-chlorocamphane and 2,6-dichlorocamphane as raw materials under microwave irradiation. The results showed that the optimum reaction conditions are as follows: using potassium tert-butoxide as elimination reagent, N,N'-dimethyl formamide as solvent, with microwave power of 400 W at microwave temperature of 120℃ for 60 min, the yields of bornylene and bornadiene can be up to 92.1% and 94.3%, respectively. Microwave method is simple, eco-friendly, and has the advantage of short reaction time and high yields. Moreover, mechanism of 2-chlorocamphane and 2,6-dichlorocamphane elimination reaction was studied, the result demonstrated that this reaction is a bimolecular elimination reaction (E2) mechanism which only follows the cis-elimination.

Key words: microwave irradiation, eliminatoion reaction, bornylene, bornadiene, renewable

降冰片烯和降冰片二烯的分子中带有张力环和双键, 能发生开环复分解反应制备聚降冰片烯、与 CO 共聚反应制备聚酮、与不饱和烃类发生 Diels-Alder 聚合反应制备性能良好的高密度烃燃料或添加剂、加氢后用作赛车、导弹和火箭的高能燃料^[1-4]。但目前降冰片烯和降冰二烯的合成主要以石化原料为主, 且反应条件苛刻, 不仅需要在高压高温下进行, 所得收率也较低^[5]。冰片烯和冰片二烯是具有与降冰片烯和降冰片二烯相同的母体结构的化合物, 如图 1 所示, 可发生与降冰片烯和降冰片二烯相似的化学反应, 如与 CO 共聚制备具有可降解性的聚酮材料^[6,7]。此外, 冰片烯和冰片二烯可由可再生且储量丰富的天然资源蒎烯合成得到, 如图 2 所示, 该反应条件温和, 且收率高, 与储量有限的石化原料相比, 该反应过程绿色环保, 符合当今世界可持续发展战略要求^[8,9]。

收稿日期: 2014-11-26.

基金项目: 西南林业大学科研启动基金项目(111402)、云南省教育厅科学研究基金一般项目(2014Y317)、国家自然科学基金(31200452)、西南林业大学科技创新基金(C1417)。

通讯联系人: 郑志锋, 博士生导师, 教授, 研究方向: 生物质能源的研究. E-mail: zhengzhifeng666@163.com

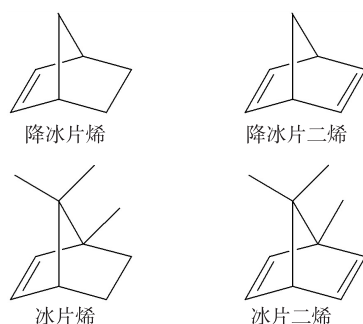


图1 降冰片烯、降冰片二烯、冰片烯和冰片二烯的结构式

Fig.1 Structure of norbornene, norbornadiene, bornylene and bornadiene

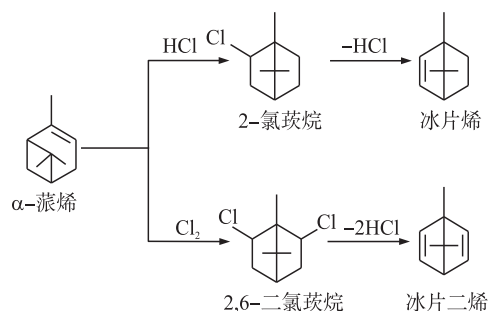


图2 冰片烯和冰片二烯的合成

Fig.2 Synthesis of bornylene and bornadiene

但是,目前合成冰片烯和冰片二烯主要是通过油浴加热进行消除反应来实现^[8,9],该方法虽然原料的转化率和产物的选择性都很高,但这种传统的加热合成方法不仅耗时、耗能,而且由于消除试剂具有极强的吸湿性,若长时间与空气接触,会因吸收空气中的水分而降低效能,不仅会增加消除试剂的用量,还会影响原料的转化率和产物的得率,微波辐照法的应用很好地解决了这些问题。与传统的加热方法相比,微波辐照法能提高反应速率数倍甚至数千倍,具有操作简便、产率高、副产物少及环境友好等优点,被认为是一种环境友好型绿色合成方法。传统的有机合成一般用外部热源传导加热(如使用油浴或加热套等),该法受制于对流和材料的导热性能,传热速度慢、效率低,而且由于器壁温度高于反应混合物导致被加热的底物内部也存在温度梯度,从而使反应混合物局部过热,增加了副产物生成的几率。微波辐照加热是由介质损耗引起的体加热,通过微波能量和反应物中的分子直接耦合以电磁波的形式传递,因此微波照射可以直接从反应混合物内部加热,是由里及外的体加热,故产生的温度梯度与传统加热方法相反,可使器壁效应最小化,无热效应、热效应梯度小^[10]。因此,清洁、安全、高效、控温容易、操作简单的微波辐照法已成为科研工作者们用于有机合成反应的新途径之一^[2]。本研究使用微波辐照法合成冰片烯和冰片二烯,不仅克服传统加热合成方法的缺陷,而且耗时少、能耗低,可以在很短的时间内高效地完成原料的完全转化,极大地提高了冰片烯和冰片二烯的合成效率,为其后续的深入研究奠定了极为重要的基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2-氯莰烷(纯度 95.0%,实验室自制);2,6-二氯莰烷(纯度 99.9%,实验室自制);叔丁醇钾(纯度>85%),工业级,龙腾化工有限公司提供;甲醇钠、乙醇钠,叔丁醇钠及其它试剂均为市售分析纯,未经处理直接使用。

化合物的熔点由 X-6 型显微熔点测定仪测定;红外光谱由 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪测定,KBr 压片法;核磁共振氢谱和碳谱由 Bruker AV300 型核磁共振仪测定,对应氢谱和碳谱频率为 300 K, TMS 内标, CDCl_3 作溶剂;定量分析由 GC-14B 型气相色谱进行,色谱柱型号为 DB-1,检测器温度 260 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,柱温 80 $^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,采用面积归一化法计算;定性分析由 Agilent 7890A 气质联用仪进行,色谱柱型号为 HP-5, FID 检测器,检测器温度 260 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,两段程序升温,先以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 120 $^{\circ}\text{C}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 实验操作

1.2.1 微波辐照法合成冰片烯和冰片二烯

冰片烯和冰片二烯的合成如图 2 所示,准确称量 0.1 mol 经过提纯的 2-氯莰烷(2,6-二氯莰烷)加入 300 mL 微波专用长颈圆底烧瓶中,加入适量的叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,然后放入微波反应器中,设定微波辐照温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,微波功率 400 W,微波辐照时间为 60 min。待反应结束后冷却至室温,加入适量的水溶解未反应的叔丁醇钾和其它水溶性杂质,用沸程 30 $^{\circ}\text{C}$ ~60 $^{\circ}\text{C}$ 的石油醚萃取 3 次,得到的萃取液再分别用饱和碳酸氢钠溶液、饱和食盐水洗涤至中性,取有机层加入无水硫酸镁过夜除水,次日过滤。经过滤得到的滤液用旋转蒸发仪除去溶剂即可得到冰片烯(冰片二烯)。

1.2.2 常规法合成冰片烯和冰片二烯

准确称量 0.1 mol 经过提纯的 2-氯莰烷(2,6-二氯莰烷),加入适量的叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,用油浴加热至反应体系温度达 130 ℃,反应 4 h. 反应结束后产物后处理与微波辐照法相同.

2 结果与讨论

2.1 冰片烯和冰片二烯的结构表征

微波辐照法合成得到的冰片烯,得率 92.1%,无色透明晶体,易升华,不溶于水,易溶于石油醚、乙醚、丙酮、氯仿和乙醇等有机溶剂,纯度 95.6%,熔点 110.0 ℃~114.0 ℃, ^1H NMR(CDCl_3 , 300 Hz) δ (ppm): 0.70~1.0 (s, 9H), (1.20 m, 2H), 1.50~1.80(t, 2H), 2.30(s, 1H), 5.70(d, 1H) 5.90(t, 1H); IR(ν , cm^{-1}) 3010(=C-H, ν C-H), 2 950(-CH₃, ν_{as} C-H), 2 930(-CH₂, ν_{as} C-H), 2 880(-CH₃, ν_{s} C-H), 1 450(-CH₃, δ_{as} C-H; -CH₂, δ_{s} C-H), 1 370(-CH₃, δ_{s} C-H), 820, 910(=CH, ω C-H); MS(70 eV, m/z , %): 136(M^+ , 28), 121(83), 108(24), 93(100), 77(30), 65(9), 53(8), 与文献^[8,11]中常规法合成的冰片烯具有相同的性质和结构,但得率和纯度更高一些.

微波辐照法合成的冰片二烯,得率 94.3%,无色透明晶体,易升华,不溶于水,易溶于石油醚、乙醚、丙酮、氯仿和乙醇等有机溶剂,纯度 99.9%,熔点 103.0 ℃~103.5 ℃, ^1H NMR(CDCl_3 , 300 Hz) δ (ppm): 0.98(s, 6H), 1.16(s, 3H), 3.05(s, 1H), 6.35(d, 2H), 6.62(t, 2H); IR(ν , cm^{-1}) 3 010(=C-H, ν C-H), 2 950(-CH₃, ν_{as} C-H), 2 930(-CH₂, ν_{as} C-H), 2 880(-CH₃, ν_{s} C-H), 1 450(-CH₃, δ_{as} C-H; -CH₂, δ_{s} C-H), 1 370(-CH₃, δ_{s} C-H), 820, 910(=CH, ω C-H); MS(70 eV, m/z , %): 134(M^+ , 2), 119(100), 103(7), 91(67), 77(15), 65(9), 51(7), 与文献^[9]中常规法合成的冰片二烯具有相同的性质和结构,但得率和纯度更高一些.

2.2 微波辐照法合成冰片烯和冰片二烯的影响因素

2.2.1 消除试剂种类的影响

分别以甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钠和叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,设定微波辐照温度 120 ℃,功率 400 W,时间 60 min,探讨了不同消除试剂对合成冰片烯和冰片二烯反应的影响,结果如图 3 所示. 由图可知,不同消除试剂对原料的转化率影响十分显著,但对产物的选择性影响较小,均可实现完全生成目标产物. 由结果可知,消除试剂的大小和酸碱强度对消除反应都有一定的影响,当消除试剂的大小不同时,随着碱的体积增大,原料的转化率明显得到提高,(CH₃)₃C-O-比 C₂H₅-O-好,CH₃-O-的消除效果最差,这是因为空间效应导致的,体积较大的(CH₃)₃C-O-进攻 β -氢原子比进攻 α -碳原子所受的空间阻碍作用要小. 碱性的强弱是另一个影响消除反应的因素,强碱有利于消除反应的发生,因此反应过程中选用的消除试剂均为较强的碱,因为只有强碱作亲核试剂时,才有足够的能力在离去基团离去的同时从反应物夺取 β -氢原子^[12],但叔丁醇钾的碱性比叔丁醇钠强,因此叔丁醇钾作消除试剂时,效果最佳,原料在较短时间内可实现完全转化. 故选用叔丁醇钾作为消除试剂.

2.2.2 消除试剂用量的影响

分别加入 0.2 mol、0.3 mol、0.4 mol、0.5 mol 和 0.6 mol 叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,设定微波辐照温度 120 ℃,微波功率 400 W,微波辐照反应时间 60 min,探讨了消除试剂用量对消除反应的影响,结果如图 4 所示. 由图可知,消除试剂的用量对原料是否完全转化有着极大的影响,对于 2-氯莰烷,当消除试剂约为反应原料摩尔数的 3 倍时可完全转化生成冰片烯,此时冰片烯的选择性可达

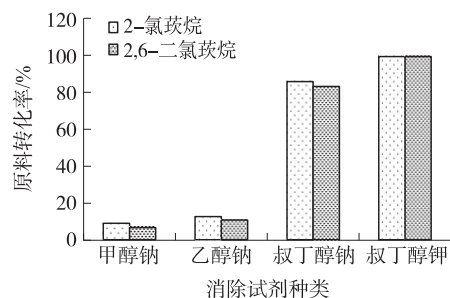


图3 不同的消除试剂对原料转化率的影响

Fig.3 Effect of different elimination agents on conversion of input material

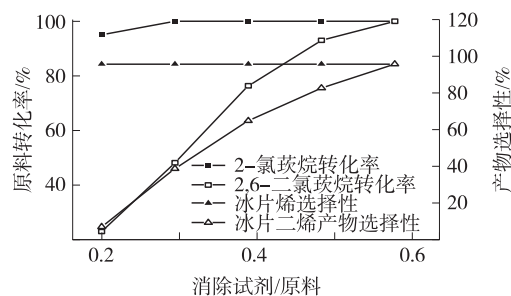


图4 消除试剂用量对消除反应的影响

Fig.4 Effect of the amount of elimination agents on reaction

100%,与此同时,2,6-二氯苴烷的转化率仅为56%左右,冰片二烯的选择性只有约52.96%,同GC/MS检测发现,在合成冰片二烯的产物中,除了含有2,6-二氯苴烷和冰片二烯,还有1个中间产物,该化合物只消除了1个氯化氢分子,因此若要使2,6-二氯苴烷完全转化成冰片二烯,需要的消除试剂用量约为反应原料摩尔数的6倍.卤代烃消除反应中,消除试剂的作用是夺取原料中的 β -氢原子,因此理论上形成1摩尔双键仅需1摩尔消除试剂,但实验中叔丁醇钾的实际用量远远大于理论用量,主要原因如下:(1)本实验中使用的叔丁醇钾为工业级,纯度 $\geq 85\%$,有杂质干扰;(2)叔丁醇钾有极强的吸湿性,放置不当而导致部分失效.实验结果表明,2-氯苴烷完全转化成冰片烯需要的消除试剂用量约为反应原料摩尔数的3倍,为0.3 mol;2,6-二氯苴烷完全转化成冰片二烯需要的消除试剂用量约为反应原料摩尔数的6倍,为0.6 mol.

2.2.3 温度对消除反应的影响

以叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,设定微波辐照温度分别为90℃、100℃、110℃、120℃和130℃,微波功率400 W,微波辐照反应时间60 min,探讨了不同辐照温度对消除反应的影响,如图5所示.结果表明,升高温度有利于提高原料的转化率,因为消去反应需要较高的活化能.在较低的温度下,原料转化率较低,冰片烯的选择性为100%,但冰片二烯的选择性稍低.当微波辐照温度达到120℃时,原料可完全转化,继续升温至130℃时,微波反应过程会出现暴沸现象,而且溶剂挥发速率随着辐照温度的升高而加快,会导致产品随溶剂逸出,得率下降,故微波辐照温度为120℃较宜.

2.2.4 微波辐照时间对原料转化率的影响

以叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,设定微波辐照温度120℃,微波功率400 W,微波辐照反应时间分别为10 min、20 min、40 min和60 min,探讨了不同辐照时间对消除反应的影响,结果如图6所示.结果表明,随着微波辐照时间的延长,原料转化率得到提高,冰片二烯的选择性也随之提高,当微波辐照反应时间为60 min时,原料可实现完全转化,冰片烯和冰片二烯的选择性均可达100%,故微波辐照反应时间为60 min是比较合适的.

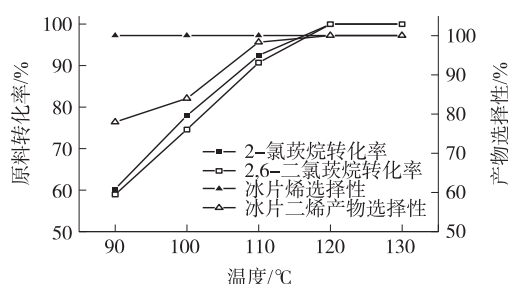


图5 微波辐照温度对消除反应的影响

Fig.5 Effect of temperature on reaction

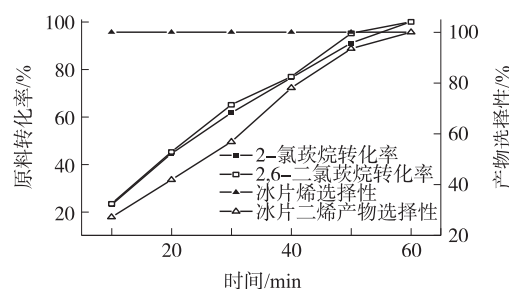


图6 微波辐照反应时间对消除反应的影响

Fig.6 Effect of time on reaction

2.2.5 微波辐照功率对消除反应的影响

以叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,设定微波辐照温度120℃,微波功率分别为200、400和600 W,微波辐照反应时间60 min,结果如图7所示.结果表明,当微波功率为200 W时,原料的转化率较低,但继续增加微波功率至400 W即可实现原料的完全转化,冰片烯和冰片二烯的选择性也可达100%,虽然微波功率越大,升温速度越快,但微波功率为600 W时,反应时间并没有得到明显的提升,故从能耗的角度来看,微波功率为400 W较佳.

2.2.6 微波辐照最适条件下的稳定性实验

通过实验得到的适合工艺条件为:准确称量0.1 mol经过提纯的2-氯苴烷(2,6-二氯苴烷),加入0.3 mol叔丁醇钾作为消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,设定微波辐照温度120℃,微波功率分别为400 W,微波辐照时间为60 min,以此工艺条件进行重复实验,结果表明,在上述工艺条件下,采用一定微波功率进行辐照,2-氯苴烷和2,6-二氯苴烷的转化率可达100%,冰片烯和冰片二烯的选择性可达100%,即可

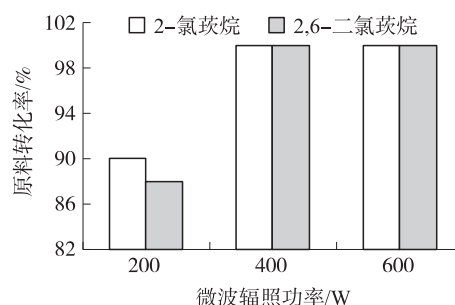


图7 微波辐照功率对消除反应的影响

Fig.7 Effect of microwave power on reaction

在较短时间内得到高产率的冰片烯和冰片二烯,得率分别为 92.1%和 94.3%.

2.2.7 微波辐照法与传统油浴加热法的对比实验

准确称量 0.1 mol 经过提纯的 2-氯莰烷(2,6-二氯莰烷),加入 0.3 mol 叔丁醇钾作为消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,分别用微波辐照和油浴加热进行反应,比较了微波辐照法与传统油浴加热法在不同的反应时间下对原料转化率的影响,反应结果表 1 所示.结果表明,在相同反应时间下,微波辐照下,原料的转化率明显高于传统水浴法,且反应时间愈短,优势愈为明显.微波辐照法当微波辐照时间 1 h 时,原料即可实现完全转化,而传统油浴法需要反应 4 h 时才能达到相同的转化率.因此,用微波辐照法合成冰片烯和冰片二烯可大大缩短反应时间,有极好的应用潜力.

表 1 微波辐照法与传统油浴法的对比实验

Table 1 The comparative experiment between microwave heating and bath oiling		反应时间/min				%
		60	120	180	240	
微波辐照法	2-氯莰烷转化率	100	100	100	100	
	冰片烯选择性	100	100	100	100	
	2,6-二氯莰烷转化率	100	100	100	100	
	冰片二烯选择性	100	100	100	100	
	2-氯莰烷转化率	24	55	86	100	
传统油浴加热法	冰片烯选择性	100	100	100	100	
	2,6-二氯莰烷转化率	22	58	84	100	
	冰片二烯选择性	33	53	83	100	

2.3 反应机理探讨

2-氯莰烷和 2,6-二氯莰烷合成冰片烯和冰片二烯是典型的卤代烃消除反应,卤代烷烃中的 C-X 极性共价键键能小,易断裂,可以发生多种反应转变为其它有机物.2-氯莰烷和 2,6-二氯莰烷在叔丁醇钾作用下生成烯烃的反应是一个双分子消除反应(E2)历程,以冰片烯的合成为例,反应历程如图 8 所示.

反应物的相邻碳上发生 β -消除反应,两个原子——卤原子和 β -氢原子同时离去, β -氢原子由于卤原子的 -I 效应而有一定的酸性,在强碱作用下易于消除卤原子和 β -氢原子,形成一个 π 键.反应一步完成,在动力学上表现二级反应特征:反应速率对底物和碱都是一级的.支持这一观点的证据主要是对于氘代的降冰片溴化物的消去反应,E2 机理是立体专一的,对其立体化学研究表明,氘代的降冰片溴化物消去得到 94% 不含氘的产物,用其它离去基团和二环[2.2.2]化合物也得到相似的结果,如图 9 所示.2-氯莰烷和 2,6-二氯莰烷与降冰片卤化物有着相同的母体结构,可推断其在进行消去反应时是双分子消去机理.而且由于分子的刚性结构,外型的卤原子和内型的 β -氢原子不能达到 180° 的二面角,而是近似于 120° ,相对于发生二面角近似于 120° 的反式消去来说,这些离去基团更易发生二面角近似于 0° 的顺式消去^[13].

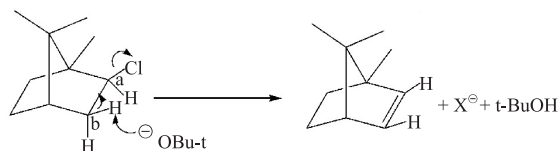


图 8 合成冰片烯的反应历程
Fig. 8 Mechanism of bornylene synthesis

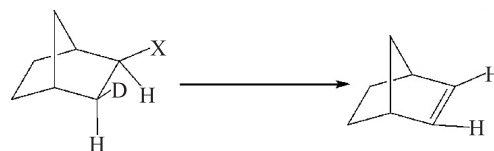


图 9 氘代降冰片卤化物的消去反应^[13]
Fig. 9 Elimination reaction of deuterated norborneol halogenide^[13]

3 结论

1)采用微波辐照法合成了冰片烯和冰片二烯并进行了结构表征,通过实验得到的最佳合成工艺条件为:0.1 mol 提纯的 2-氯莰烷(2,6-二氯莰烷),0.3 mol 叔丁醇钾作消除试剂,N,N'-二甲基甲酰胺作溶剂,微波辐照温度 120°C ,微波功率 400 W,微波辐照时间 60 min,此时原料可达到完全转化,产物选择性为 100%,冰片烯和冰片二烯的得率分别可达 92.1%和 94.3%.

2)微波辐照法反应时间 60 min 时,原料即可实现完全转化,传统水浴法需要反应 240 min 时才能达

到相同的转化率,表明用微波辐照法合成冰片烯和冰片二烯可大大缩短反应时间.

3)探讨了 2-氯莰烷和 2,6-二氯莰烷消去反应的机理,表明该反应是一个双分子消除反应(E2)历程,而且只能进行顺式消去.

[参考文献]

- [1] THOMAS F A H, WALTER H, STEFAN A K, et al. Polynorbornene: synthesis, properties and simulations issue [J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 1996, 197(10): 3 435-3 453.
- [2] HENRIQUE K C, CAMILA P F, VALDEMIRO P C JR, et al. Tuning the activity of alternative Ru-based initiators for ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by the substituent in 4-CH₂R-piperidine [J]. *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 2014, 385: 46-53.
- [3] LI L, HUANG X L, WANG Z, et al. Studies on the copolymerization of norbornene with CO catalyzed by a new catalytic system PdCl₂/phen/M(CF₃SO₃)_n [J]. *Kinetics and catalysis*, 2007, 48(1): 45-52.
- [4] MICHAEL J H, RALPH G N, GREGORY S G. Structure-reactivity correlations in the reactions of hydrocarbons on transition metal surfaces. 2. hydrogenation of norbornene and bicycle [2.2.2]octane on platinum (III) [J]. *Journal of the American chemical society*, 1995, 117: 1 814-1 827.
- [5] 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.
- [6] 杨晓琴,杜莉娟,曾韬. 钯催化冰片烯与一氧化碳共聚反应的研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(8): 110-113, 117.
- [7] YANG X Q, PAN H, DU L J, et al. Synthesis and characterization of a novel bornadiene/carbon monoxide polyketone based on a renewable α -pinene derivative [J]. *Materials letters*, 2013, 102: 68-71.
- [8] 程健,冯涛,曾韬. 冰片烯的合成研究 [J]. *林产化学与工业*, 2009, 2(4): 54-58.
- [9] 李开婧,曾韬,冯涛,等. 冰片二烯的合成研究 [J]. *林产化学与工业*, 2009, 29(增刊): 59-63.
- [10] FERNANDO L, PILAR de la C, ANTONIO de la H, et al. Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions [J]. *Contemp Org Synth*, 1997, 4: 373-386.
- [11] 杨晓琴,曾韬,杜莉娟,等. 环氧冰片烯的合成与结构表征 [J]. *林产化学与工业*, 2012, 32(1): 71-73.
- [12] 恽魁宏,高鸿宾,任贵忠. 高等有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [13] 梁丽华. 消除反应的立体化学 [J]. *山西师大学报(自然科学版)*, 1997, 11(2): 26-29.

[责任编辑:顾晓天]