

中国漆的核磁共振研究

林乔源 李丽云 汪伯菁

(中国科学院武汉物理研究所)

刘秀湘

(湖北省化学研究所)

一、引言

中国漆是一种优良的自然涂料,但由于其结构复杂及有毒性,这对中国漆的研究与应用极不方便。黄葆同等曾对中国漆结构与氧化反应进行过一些工作^[1]。国外也曾研究过不同品种的漆酚结构^[2-4]。但对深入了解中国漆的结构及其与性能的关系都很不够。本文用核磁共振方法研究中国漆中饱和漆酚及漆酚的结构,从而对影响中国漆性质的因素以及决定中国漆优劣的条件有比较明确的认识,以便为鉴定中国漆的质量和改进行漆的性能提供必要的根据。

二、波谱分析及结果

由图1饱和漆酚的质子核磁共振谱看出:芳香环上质子的化学位移为6.65ppm,儿茶酚

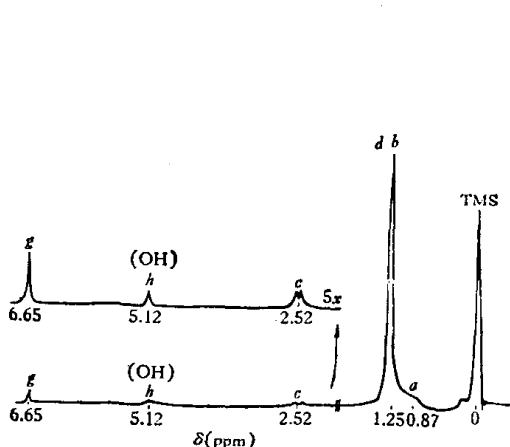


图1 饱和漆酚的质子核磁共振谱
(四氯化碳为溶剂, GH-C60 谱仪测试)

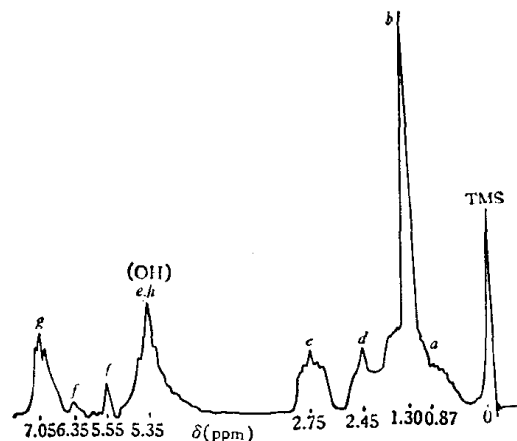
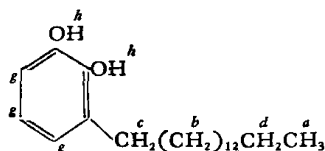


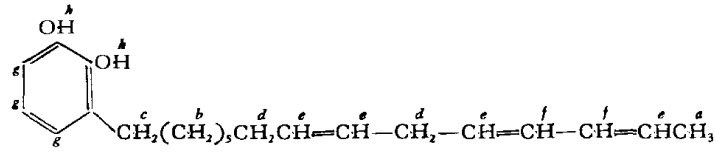
图2 漆酚四氯化碳溶液核磁共振谱
(GH-C60 谱仪测试)

上羟基的质子化学位移为5.12ppm,连接芳香环侧链碳上的二个质子的化学位移为2.52ppm,侧链上次甲基质子化学位移为1.25ppm,甲基质子为0.87ppm,其结构式可表示如下:



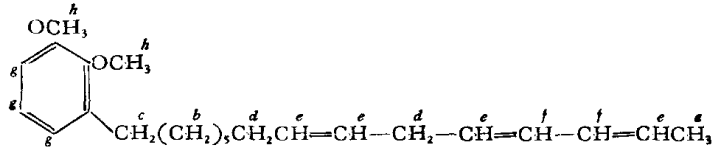
由图2漆酚四氯化碳溶液核磁共振谱可以清楚地看出漆酚结构中各类质子的化学位移,其结构式可表示如下:

本文1980年10月4日收到。



上式中 *a* 类质子化学位移为 0.87ppm, *b* 类质子化学位移为 1.30ppm, *c* 类 2.75ppm, *d* 类 2.45ppm, *e* 和 *h* 类 (OH) 质子化学位移重叠为 5.35ppm, *g* 类质子化学位移为 7.05ppm, *f* 类为 5.55~6.35ppm, *f* 类质子谱线的出现, 表征了中国漆漆酚中存在有共轭双键的结构. 1975 年 Corbett^[2] 等人曾研究了有毒栎树漆酚 (Poison oak urushiol), 但未能找出代表共轭双键的 *f* 类质子的共振峰.

图 3 为漆酚二甲醚的核磁共振谱. 它与图 2 漆酚的共振谱的差别在于: 羟基甲基化后, 两个甲氧基上的质子 (*h*) 的化学位移分别为 3.93ppm 和 3.87ppm. 由图 3 还可以看出侧链共轭双键 *f* 类质子化学位移为 5.55~6.35ppm, 而且代表共轭双键的 *f* 类质子的化学位移能与代表隔离双键的 *e* 类质子的化学位移区别开来. 进一步说明了中国漆中漆酚含有共轭双键的结构. 漆酚二甲醚的结构式可表示如下:



为了更进一步地证明中国漆漆酚中含有代表共轭双键的 *f* 类质子, 我们还参考了下列模型化合物, 将其结果与漆酚的结果相比较. 下面举例说明. 例如, 腰果壳油脱羧后由下列三个结构组份组成^[5]:

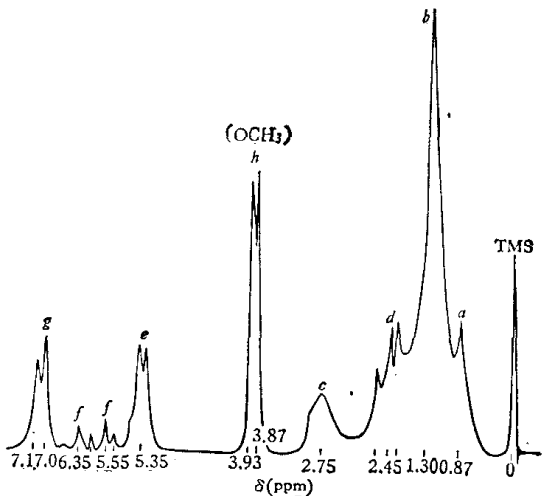
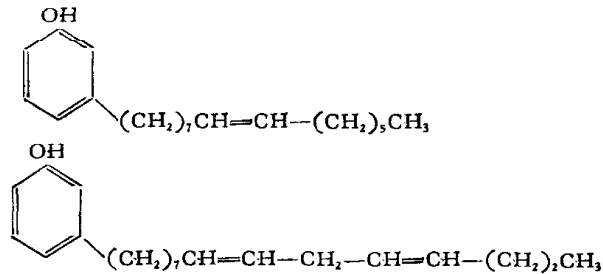


图 3 漆酚二甲醚的核磁共振谱
(四氯化碳为溶剂, GH-C60 谱仪测试)

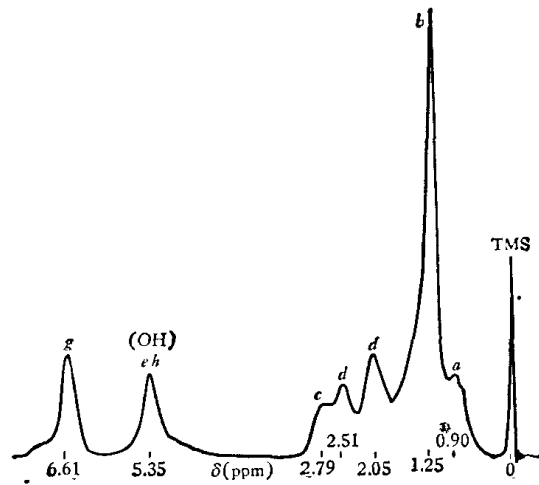
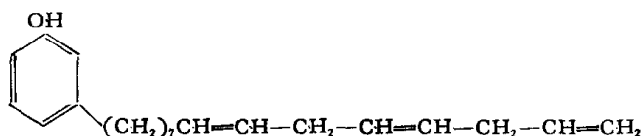
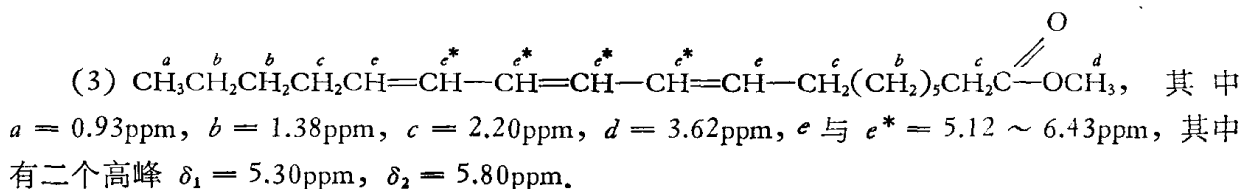
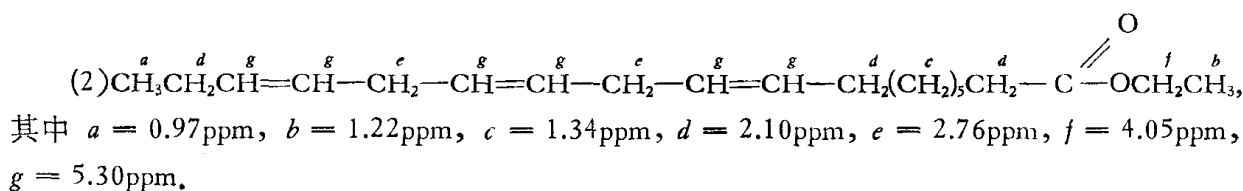
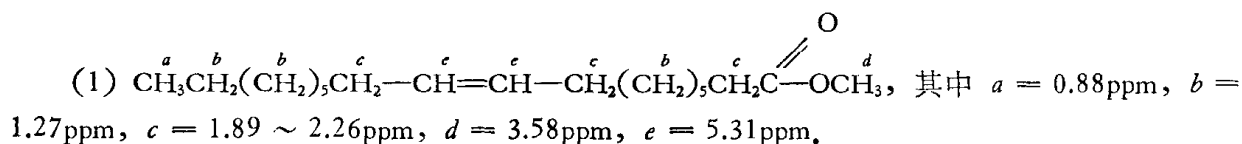


图 4 腰果壳油脱羧后的核磁共振谱
(四氯化碳为溶剂, GH-C60 谱仪测试)



上述结构与漆酚的差别仅为单酚以及它的侧链没有共轭双键。因此，它的核磁共振谱图 4 与漆酚的核磁共振谱图 2、3 基本一致，只是没有出现 *f* 类质子的共振峰。可见，*f* 类质子为共轭双键上的质子，即漆酚中含有共轭双键的结构。

又如下列结构式中质子的化学位移^[3]：



比较 (1)、(2) 及 (3) 结构式中的化学位移可以看出 (3) 中 $\delta_1 = 5.30\text{ppm}$ 处的谱峰为 (3) 中旁边有 CH_2 的 e 类质子的共振峰， $\delta_2 = 5.80\text{ppm}$ 处的谱峰为 (3) 中旁边没有 CH_2 的 e^* 类质子的共振峰。(3) 中 e^* 类的质子，即共轭双键上的质子。在我们记录的漆酚与漆酚二甲醚的图 2 与图 3 中，亦有化学位移 $\delta = 5.55 \sim 6.35\text{ppm}$ 的谱峰，它们与 (3) 中共轭双键上的质子的化学位移吻合，亦即漆酚与漆酚二甲醚中有一 $-\overset{|}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{|}{\text{C}}-$ 。

三、结 束 语

本工作测得了中国漆的核磁共振谱并标识了中国漆漆酚中各类型质子的化学位移，找到代表中国漆特征的共轭双键上质子的谱线，从而由核磁共振谱可以分辨出漆酚中共轭双键与隔离双键的结构和中国漆中含有不同饱和度的漆酚。

参 考 文 献

- [1] 黄葆同、刘国智，科学通报，1958，10：312。
- [2] Corbett, M. D., *Journal Pharmaceutical Sciences*, **64** (1975), 10: 1715.
- [3] The Sadtler Standard Spectra, *Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, 2001M—4000M, 1967.
- [4] Takashi Kato, Ju Kumanotani, *Journal Polymer Science*, Part A-1, **7** (1969), 6: 1455—1465.
- [5] 村山新一村田孝雄、永井信和，特许公报，昭和 40，548。