

研究论文

1,2-环氧丙醚基芳香酮紫外线吸收剂的微波合成和表征

张明政 李 然 黄 丹*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室 无锡 214122)

摘 要 以 2,4-二羟基二苯甲酮、4-羟基苯乙酮(HAP)为原料分别和环氧氯丙烷反应,经微波辐照合成了两种反应性紫外线吸收剂 2-羟基-4-缩水甘油醚基二苯甲酮(HEPBP)和 4-缩水甘油醚基苯乙酮(EPAP)。结构采用红外光谱、核磁和质谱表征。最佳合成条件为: $n(\text{羟基芳香酮}):n(\text{环氧氯丙烷})=1:3$,微波功率 400W,于 90℃ 反应 15min,收率分别是 52.6%和 58.3%。与常规合成方法比较,微波合成法能降低反应温度、大大地缩短反应时间。产物中环氧丙烷基团的引入能提高芳香酮类紫外线吸收剂的紫外吸收性能。

关键词 微波合成 反应性紫外线吸收剂 2,4-二羟基二苯甲酮 4-羟基苯乙酮 环氧氯丙烷

Microwave Syntheses and Characterization of 1,2-Epoxy Propyl Ether Aromatic Ketone UV Absorbents

Zhang Mingzheng, Li Ran, Huang Dan*

(Key Laboratory of Eco-textiles, Jiangnan University, WuXi 214122)

Abstract Two reactive UV absorbents, 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)benzophenone and 4(2,3-epoxypropoxy)acetophenone were synthesized by reaction of hydroxylated aromatic ketone (2,4-dihydroxybenzophenone and 4-acetophenone) and epichlorohydrin under microwave radiation and characterized by IR, NMR, MS and UV-Vis spectra. The optimal reaction condition was as follow: molar ratio of hydroxylated aromatic ketone and epichlorohydrin was 1:3, microwave power was 400 W in sodium hydroxide solution at 90℃ for 15min. The yield was 52.6% and 58.3% under this condition. Comparing with the conventional synthesis process, microwave synthesis can reduce the reaction temperature, greatly shorten the reaction time. The UV absorption properties of aromatic ketone ultraviolet absorbents were improved significantly as the introduction of epoxy propane groups.

Keywords Microwave synthesis, UV absorbers with reactive groups, 2,4-Dihydroxybenzophenone, 4-Hydroxyacetophenone, Epichlorohydrin

为保护人体和材料免受紫外线损害,具有吸收紫外光功能的紫外线吸收剂应运而生^[1~6]。其中,芳香酮类紫外线吸收剂是应用较早、较广泛的一类对波长 200~340 nm 紫外线具有良好吸收作用的紫外线吸收剂^[7]。但现有的芳香酮类紫外线吸收剂大多为低分子量的油性物质,存在与高分子材料相容性差、难溶于水、易被皮肤吸收等缺点,限制了其应用范围^[8]。目前,芳香酮类紫外线吸收剂开发和研究的趋势是提高相对分子质量^[9]、提高水溶性^[10]、引入反应性基团^[11]、多功能化等^[12]。其中,在分子中反应性基团的引入能提高其反应性,有利于芳香酮紫外线吸收剂的应用。

自从 Gedye 等^[13]首次发现微波可以显著加速有机反应以来,微波合成就在有机合成方面得到越来越

张明政 男, 25 岁, 硕士生, 主要从事功能助剂的合成及其应用研究。*联系人, 黄丹 博士, 教授, 主要从事有机化学、染料化学和纺织化学等研究。E-mail: huangdan6@163.com

苏州大学有机合成江苏省重点实验室开放课题项目(KJS1007)资助

2014-06-20 收稿, 2014-09-09 收稿

多的应用。Khalafi-Nezhad 等^[14]和 Kidwai 等^[15]相继报道了微波在取代反应中的应用,相比于传统工艺有了较大改善。Luston 等^[16]报道了用常规方法将环氧烷基引入到 2,4-二羟基二苯甲酮以下简称(UV-O)中合成了 2-羟基-4-缩水甘油醚基二苯甲酮(HEPBP),反应时间较长,产率也较低。本文将微波合成技术应用用于 HEPBP 的合成,相比于常规合成方法,在相同的反应温度下,反应时间用原来的 1/8,而产率增加了 1.5%。选用的优化微波合成条件同样适用于 4-缩水甘油醚基苯乙酮(EPAP)的合成,此反应方法具有一定的普适性。

1 实验部分

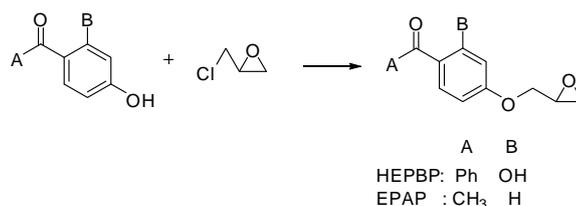
1.1 试剂与仪器

试剂: 2,4-二羟基二苯甲酮(UV-O)、4-羟基苯乙酮(HAP)购自百灵威科技有限公司。环氧氯丙烷(ECH)、石油醚(60~90℃)、乙酸乙酯、氢氧化钠等购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯级试剂。

仪器: Unitynova 400 型核磁共振谱仪, FT IR-460 型红外光谱仪, MALDI SYNAPT QT of MS 型液质联用仪, XO-SM 50 型超声微波组合反应系统, Cary 50 型紫外可见分光光度计。

1.2 HEPBP 和 EPAP 的合成

合成 HEPBP 和 EPAP 的反应如下:



将 10 mmol UV-O 或 HAP 与 5 mL 2 mol/L NaOH 溶液混合,常温下搅拌至全部溶解。加入 30 mmol ECH,放入微波反应器中,于 90℃、400 W 微波辐照 15 min。反应结束后混合物加入适量乙酸乙酯溶解,再用热水洗涤、分液。有机相用无水硫酸镁干燥,减压蒸馏去除过量的和溶剂,得到粘稠固体,初产物用柱层析提纯。提纯 HEPBP 的淋洗剂为乙酸乙酯:石油醚=1:2(体积比),产率 52.6%。提纯 EPAP 的淋洗剂为乙酸乙酯:石油醚=2:1(体积比),产率 58.3%。

2 结果与讨论

2.1 微波合成条件的选择

考察了微波功率、反应时间、反应温度、反应物摩尔比对产率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同反应条件对产率的影响
Tab.1 Effect of different reaction conditions on the yield

编号	UVO:ECH/摩尔比	微波功率/W	反应温度/℃	反应时间/min	产率/%
1	1:1	400	90	30	34.3
2	1:2	400	90	30	46.1
3	1:2.5	400	90	30	48.7
4	1:3	400	90	30	52.8
5	1:4	400	90	30	52.0
6	1:3	200	90	30	44.1
7	1:3	300	90	30	46.5
8	1:3	500	90	30	52.1
9	1:3	400	60	30	20.1

10	1:3	400	120	30	47.5
11	1:3	400	90	10	34.3
12	1:3	400	90	15	52.6
13	1:3	400	90	20	52.5
14	1:3	400	90	40	52.7

由表 1 得知, UV-O 和 ECH 的摩尔比 1:3 为宜, 当反应摩尔比继续增大时, 产率降低; 随着微波功率逐渐增大, 合成产率逐渐提高, 当微波功率超过 400 W 并继续增大时, 产率并未增加, 说明反应达到饱和; 反应温度从 60℃ 升高至 90℃, 产率增加很多, 温度继续增加时, 副产物增多, 产率下降; 随着反应时间的增加, 合成产率增加, 当反应时间超过 15 min 时, 产率增加很小。

因此, 优化反应条件为 $n(\text{UV-O}):n(\text{ECH})=1:3$, 微波功率为 400 W, 在 90℃ 下, 反应 15 min。

2.2 反应性紫外线吸收剂的合成

在优化的反应条件下, 合成了两种紫外线吸收剂, 结果见表 2。

表 2 紫外线吸收剂的合成

Tab.2 Synthesis of reactive UV absorbers

HEPBP	微波功率/W	温度/℃	时间/min	产率/%
	0	95	90	53.4
	0	95	120	53.8
	0	90	120	50.1
	400	90	15	52.6
EPAP	400	90	15	58.3

从表 2 可以看出, 常规方法合成 HEPBP 需要在 90~95℃ 下反应 90~120 min, 产率最高为 53.8%; 而微波条件下只需在 90℃, 反应 15 min, 产率为 52.6%。由此可见微波条件下可以节约较多的时间和能源。相同的反应条件合成 EPAP 时, 产率稍高, 这是因为合成 EPAP 的原料 HAP 只有 1 个羟基, 所以反应过程中副产物更少, 得到的目标产物更多。

2.3 合成紫外线吸收剂的结构和性能

2.3.1 红外光谱分析 由图 1(a)对比可以看出, 在产物 HEPBP 中 3424 cm^{-1} 处 O—H 伸缩振动与 UV-O 中相比明显减弱; 而 HAP 中 3477 cm^{-1} 处 O—H 的伸缩振动在 EPAP 中已经消失; 在 3061、2738 cm^{-1} 处宽峰为环氧基中亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰; 1627 cm^{-1} 处为二苯甲酮的 C=O 特征吸收峰, 在 1022 和 905 cm^{-1} 出现了的环氧基 C—O—C 特征吸收峰, 这些都证明了醚键的形成以及环氧基的引入。

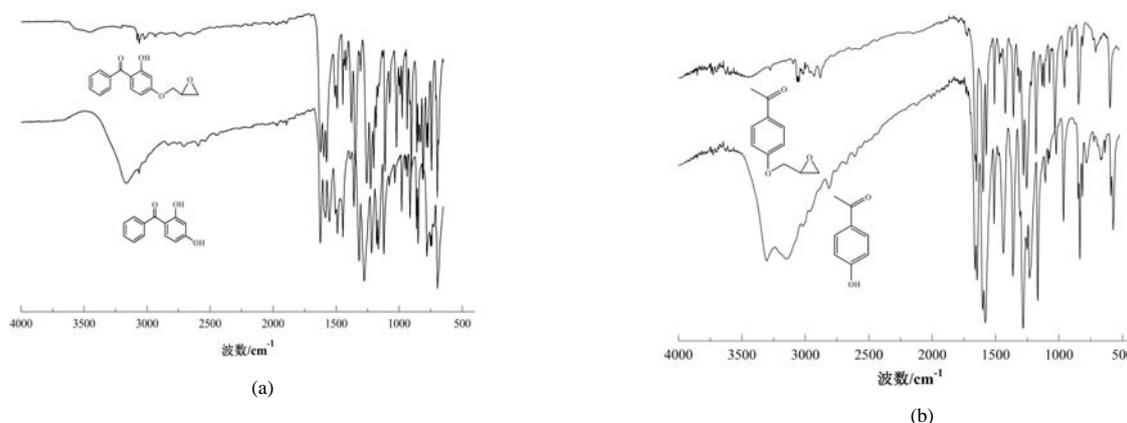


图 1 HEPBP (a)和 EPAP (b)的红外光谱

Fig.1 IR spectra of HEPBP (a) and EPAP (b)

由图 1(b)可以看, 出在 3050、2870 cm^{-1} 处宽峰为环氧基的 C—H 伸缩振动; 在 1036 和 901 cm^{-1} 出

现了环氧基 C—O—C 特征吸收峰, 这些都证明了羟基的消失以及环氧基的引, 表明已成功合成了目标产物 EPAP。

2.3.2 NMR 谱图解析 图 2(a)为 HEPBP 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱, 其中各峰归属为: δ 2.77、2.91(a_{H})、3.38(b_{H})、4.00, 4.29(c_{H})、6.47(d_{H})、6.66(e_{H})、7.44~7.60(f_{H} 、 g_{H} , h_{H} , i_{H} 重叠峰的化学位移)、12.64(j_{H})。

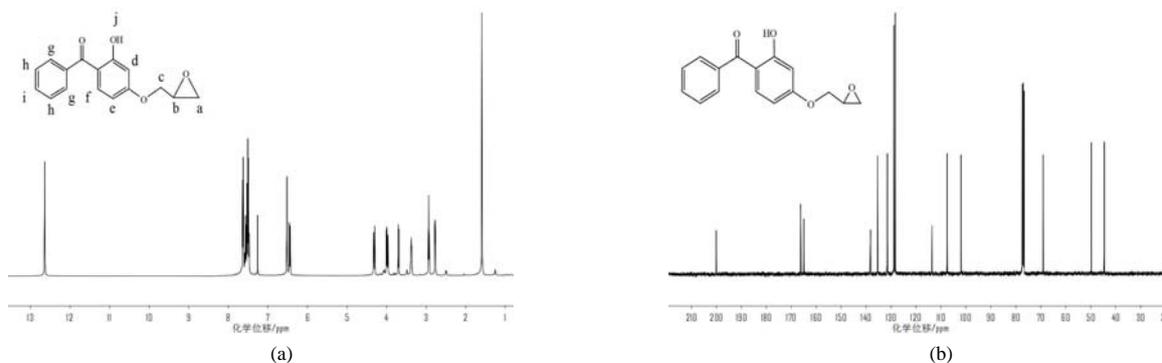


图 2 HEPBP 的 $^1\text{H-NMR}$ (a)和 $^{13}\text{C-NMR}$ (b)谱图

Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ (a) and $^{13}\text{C-NMR}$ (b) of HEPBP

在图 2(b)中, δ 200.06 为羰基碳原子的位移峰; 166.21, 164.93, 138.24, 135.34, 131.51, 128.84, 128.31, 113.58, 107.54, 101.92 为苯环上碳原子的位移峰; 69.12, 49.69, 44.55 为 1,2-环氧丙基碳原子的位移峰。

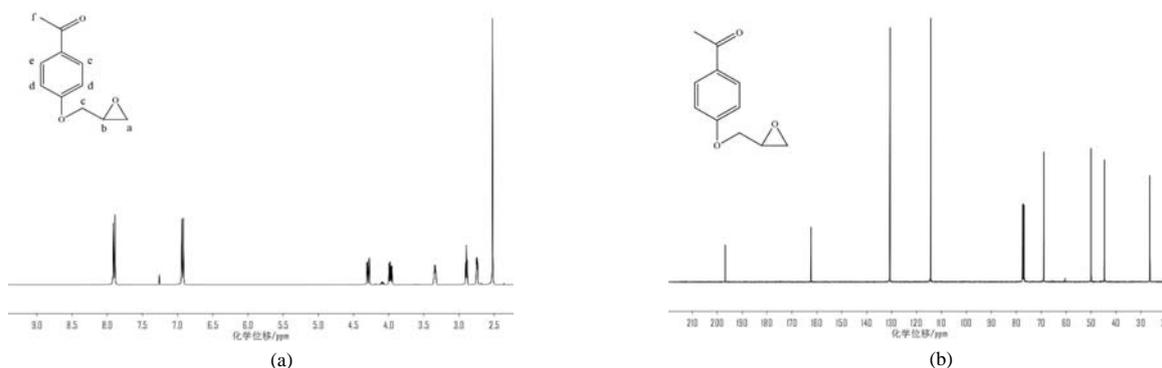


图 3 EPAP 的 $^1\text{H-NMR}$ (a)和 $^{13}\text{C-NMR}$ (b)谱图

Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ (a) and $^{13}\text{C-NMR}$ (b) of EPAP

图 3(a)为 EPAP 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱, 其中各峰归属为: δ 2.75、2.89(a_{H})、3.34(b_{H})、3.98, 4.28(c_{H})、6.92、6.94、7.89、7.91(d_{H} , e_{H})、2.52(f_{H})。

图 3(b)中 δ 196.79 为羰基上碳原子的化学位移峰; 162.34, 130.80, 130.64, 114.33 为苯环上碳原子的吸收峰位移峰; 68.92, 49.94, 44.58 为环氧基上的碳原子位移峰; 26.38 为甲基碳原子的位移峰。

综上所述可知, 以上测试样品中碳原子与氢原子的个数与种类与目标产物一致, 由此可以证明所合成的产物就是 HEPBP 和 EPAP。

2.3.3 质谱分析 由图 4 知, 经测试的样品的 $[\text{M}+1]^+$ 的 m/z 分别为 271.1 和 193.1, 由此可知所测产物的分子量分别为 270.1 和 192.1, 进一步证明合成得到的产物就是 HEPBP 和 EPAP。

2.3.4 紫外吸收性能 由图 5 可以看出, 改性紫外吸收剂 HEPBP 和 EPAP 的最大吸收波长均发生了红移, 分别由 287 和 266 nm 位移到 288 和 268 nm, 摩尔吸光系数也有所增强, HEPBP 由 1.11×10^4 增加到 1.62×10^4 , EPAP 由 1.58×10^4 增加到 1.98×10^4 。经过改性后的 HEPBP 和 EPAP, 其紫外吸收性能都显著优于 UV-O 和 HAP, 这说明改性不仅仅是引入了反应性基团, 而且提高了其紫外吸收性能, 大大增加

了其适用性。

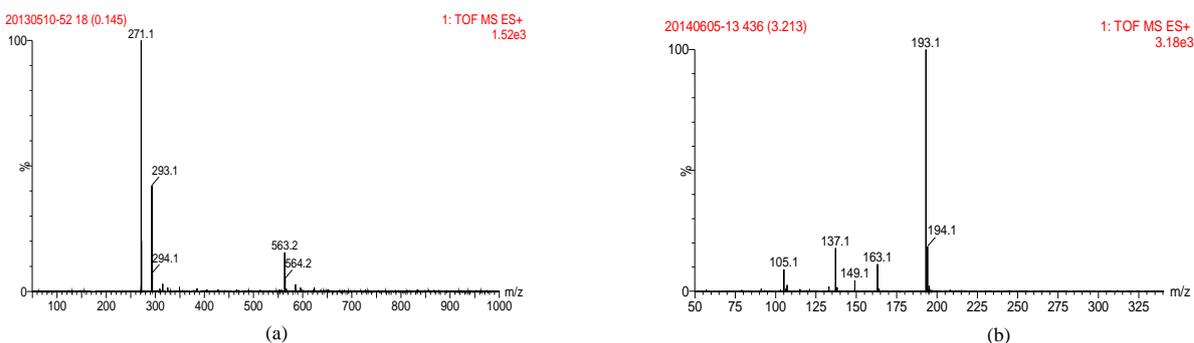


图4 HEPBP (a)和EPAP (b)的质谱图
Fig.4 MS-ES⁺ of HEPBP (a) and EPAP (b)

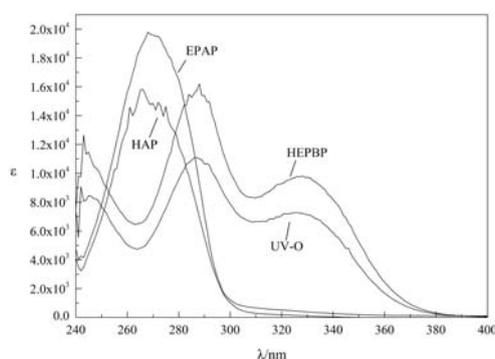


图5 HEPBP 和 EPAP 的紫外-可见光谱
Fig.5 UV-vis spectra of HEPBP and EPAP

3 结论

本文以 UV-O、HAP 和 ECH 为原料,在微波条件下合成了两种反应性紫外线吸收剂 HEPBP 和 EPAP,纯化产率分别为 52.6% 和 58.3%。微波合成与常规合成法相比,具有操作简单、反应时间短、节能高效的特点,符合绿色化学的理念。

参考文献

- [1] M J Molina, F S Rowland. *Nature*, 1974, 249(28): 810~812.
- [2] M Ichihashi, M Ueda, A Budiyanto et al. *Toxicology*, 2003, 189(1-2): 21~39.
- [3] 陈丽丽. 南京工业大学博士学位论文, 2007.
- [4] 唐立飒 译. 国外医学(社会医学分册), 1998, 15(4): 180~181.
- [5] 胡行俊. 合成材料老化与应用, 2006, 35(2): 10~13.
- [6] 李宇, 李宗石. 精细与专用化学品, 2007, 15(5): 5~14.
- [7] 易兵, 林原斌, 郭贤洛. 精细化工中间体, 2001, 31(4): 9~10.
- [8] 宁培森, 王克昌, 丁著明. 塑料助剂, 2008, (2): 7~13.
- [9] 姜学松, 罗小伟, 印杰. CN, 200410017858.
- [10] 于淑娟. 大连理工大学博士学位论文, 2007.
- [11] 刘蕤, 徐伟箭. 涂料工业, 2005, 35(2): 7~10.
- [12] 安秋凤, 路得待, 李明涛. 精细化工, 2005, (10): 724~728.
- [13] R Gedye, F Smith, K Westaway. *Tetrahed. Lett.*, 1986, 27(3): 279.
- [14] A Khalafi-Nezhad, A Hashemi. *Chem. Res.*, 2001, 20(1): 9~11.
- [15] M Kidwai, K R Bhushan. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 1999, 130(4): 585~588.
- [16] J Luston, Z Manasek. *J. Macromol. Sci.-Chem*, 1973, A7(3): 587~599.