

新型水溶性苯并三唑紫外吸收剂的合成及表征

杨秀, 刘欢, 李蓉, 任学宏, 黄丹*

(江南大学纺织服装学院, 江苏无锡214122)

摘要: 2-(2,4-二羟基苯基)-5-磺酸基苯并三唑(DPSB)是新型活性紫外线吸收剂的重要中间体。以邻硝基苯胺、浓硫酸和间苯二酚为原料,经磺化、重氮化、偶合及还原环化四步反应制得2-(2,4-二羟基苯基)-5-磺酸基苯并三唑(DPSB),偶合产物4-((2,4-二羟基-苯基)偶氮基)-3-硝基苯磺酸(DPANB)和还原产物2-(2,4-二羟基苯基)-5-磺酸基苯并三唑(DPSB)的结构用IR、NMR、MS表征。探讨了偶合和还原反应中各项条件对反应产率的影响,偶合反应的优化条件为: n (间苯二酚): n (HCl)=1:4时,在温度为0℃下反应3h,产率为64.6%;还原反应的优化条件为:使用二氧化硫脲还原剂,在70℃反应1h,产率为87.7%。该物质在波长300~385nm范围内有较高的吸光指数,具有很好的紫外吸收性能,且水溶性得到很大提高。

关键词: 苯并三唑;紫外吸收剂;重氮;偶合;还原

中图分类号:O625.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.032

Synthesis and characterization of novel water-soluble benzotriazole UV absorber

YANG Xiu, LIU Huan, LI Rong, REN Xue-hong, HUANG Dan*

(College of Textiles and Apparel, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-5-sulfo-benzotriazole(DPSB) is an important intermediate of the new active UV absorber. DPSB is prepared by using *o*-nitroaniline, concentrated sulfuric acid and resorcinol as raw materials, through four reaction steps including sulfonation, diazotisation, coupling and reduction. The structures of both coupling product 4-((2,4-dihydroxy-phenyl)azo)-3-nitrobenzenesulfonic acid(DPANB) and reduction product DPSB are characterized by IR, NMR and MS. The influences of coupling and reaction conditions on the reaction yield are studied. The optimum conditions of coupling reaction include n (resorcinol): n (HCl)=1:4, temperature 0℃ and reaction time 3 h, then the yield is 64.6%. The optimum conditions for reduction reaction include using thiourea dioxide as reduction agent, temperature 70℃ and reaction time 1 h, and then the yield is 87.7%. In the wavelength range of 300-385 nm, DPSB shows a high light absorbance index, excellent UV absorption performance and significantly improved water solubility.

Key words: benzotriazole; UV absorber; diazo; coupling; reduction

随着平流层臭氧层的破坏,人们发现紫外线导致人体发生红斑、灼热、脱水、光照性皮肤病和皮肤癌的概率逐渐增加^[1-2]。棉织物是紫外线最容易透过的面料,因其优异的舒适和透气性使其成为夏季备受欢迎的面料,所以很有必要对其进行适当的防紫外线整理,该整理也会对棉织物染色后的抗紫外性能有所提高。织物用紫外线吸收剂主要有水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、取代三嗪类以及取代丙烯腈类。水杨酸酯类使用得较早,因其稳定性较差而在应用方面有所局限;取代三嗪与取代丙烯腈类用于高聚物的光稳定剂较多;目前最有发展前景的当属二苯甲酮类及苯并三唑类^[3-5]。

苯并三唑类紫外线吸收剂是紫外线吸收剂中产量最大、品种最多的一类产品,在高温时的溶解度和

熔融温度都较高,吸附在纤维上有一定耐洗性,毒性较小,对吸收UVA(320~400nm)紫外线效果好。其分子结构与分散染料近似,可以采用高温高压法处理并被涤纶纤维吸附,对涤纶有较高的分配系数。一些水溶性的该类化合物适用于锦纶、羊毛、蚕丝和棉织物,但需在分子中接上适当数量的磺酸基^[6-7]。这类化合物的稳定机理是苯并三唑部分的氮原子和苯环上的邻羟基形成分子内氢键^[8],紫外光照射后,吸收能量,氢键断裂;没有紫外光照射时,紫外吸收剂又将会释放能量,再次形成稳定的分子内氢键。此外,该类紫外吸收剂是一种重要的有机合成中间体,可以很好地保护一些基团和最终产物。

笔者通过邻硝基苯胺的磺化^[9-12]、重氮和间苯二酚的偶合及还原环化四步反应制备含有磺酸基的

收稿日期:2016-11-28

作者简介:杨秀(1992-),女,硕士研究生,研究方向为紫外吸收剂的合成及应用, yangxiu627@163.com;黄丹(1957-),女,教授,博导,研究方向为功能材料的合成及应用、天然生物质纤维资源的综合利用、废弃纤维的再利用,通讯联系人, 15852705599, huangdan6@163.com。

苯并三唑衍生物。磺酸基的引入不仅增加了化合物的水溶性,而且由于生色团的引入使吸光度增加,吸收波长红移。该合成反应条件温和,反应时间短。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

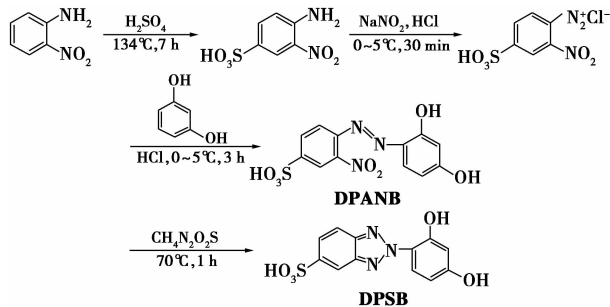
仪器:UV-2802S 型双光束紫外可见分光光度计,美国 Unic 公司生产;Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;Unitynova 400 型核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司生产;MALDI-SYNAPT 液质联用仪,美国 Waters 公司生产。

试剂:浓盐酸、亚硝酸钠、尿素、无水乙醇、无水甲醇、氢氧化钠、浓硫酸、氯化钠、低亚硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二氧化硫脲,分析纯,上海迈瑞尔化学有限公司生产;邻硝基苯胺,分析纯,阿拉丁生化科技有限公司生产;氯苯、间苯二酚,分析纯,百灵威科技有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 合成路线

主要进行了磺化、重氮、偶合和还原四步反应,实验路线如下:



(上接第 134 页)

- [6] Kim C, Yang K S, Kojima M, *et al.* Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2393 - 2397.
- [7] Ji L, Zhang X. Fabrication of porous carbon nanofibers and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 155705 - 155712.
- [8] Khan W S, Asmatulu R, Rodriguez V, *et al.* Enhancing thermal and ionic conductivities of electrospun PAN and PMMA nanofibers by graphene nanoflake additions for battery-separator applications[J]. *Int J Energy Res*, 2014, 38: 2044-2051.
- [9] Peng Y T, Lo C T. Effect of microstructure and morphology of electrospun ultra-small carbon nanofibers on anode performances for lithium ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1085 - A1093.
- [10] Khan W S, Asmatulu R, Ceylan M, *et al.* Recent progress on conventional and non-conventional electrospinning processes[J]. *Fiber Polym*, 2013, 14: 1235 - 1247.

1.2.2 4-氨基-3-硝基苯磺酸的合成

4-氨基-3-硝基苯磺酸按文献[12]中所述方法合成。先将 6.9 g (0.05 mol) 邻硝基苯胺加入到三口烧瓶中,再加入 150 mL 氯苯并于 30°C 下搅拌,使邻硝基苯胺完全溶解,之后使反应保持在 30°C 并逐滴加入 3 mL 浓硫酸,立即产生白色沉淀,约 30 min 滴加完毕并使其成盐 1.5 h,此时溶液呈淡黄色。安装好分水冷凝装置,加热至 132°C,使其回流一段时间,此时有氯苯与水的共沸物带出,随时向其添加氯苯,保持温度恒定,回流过程约为 6 h,溶液变为黄绿色。待反应液冷却至室温后抽滤,滤饼用丙酮多次洗涤,抽滤,于 40°C 真空干燥箱中干燥得黄绿色固体 9.3 g,产率为 85.3%。¹H-NMR (400 MHz, D₂O), δ (ppm): 8.41 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 4.71 (d, 1H)。

1.2.3 4-氨基-3-硝基苯磺酸的重氮化

取 0.03 mol (6.54 g) 4-氨基-3-硝基苯磺酸并置于三口瓶中,加入 45 mL 水,取 8.4 mL 浓盐酸并慢慢滴加,将体系温度降至 0°C。取 1.68 g 亚硝酸钠溶于 3 mL 水中,逐渐滴入到 4-氨基-3-硝基苯磺酸溶液中,控制温度为 0°C,反应 30 min 后,用淀粉碘化钾试纸检验终点。

1.2.4 4-((2,4-二羟基-苯基)偶氮基)-3-硝基苯磺酸 (DPANB) 的合成

在装有电动搅拌器、滴液漏斗的三口烧瓶中加入 0.03 mol (3.3 g) 间苯二酚,加入 45 mL 乙醇和 0.12 mol (10.3 mL) 浓盐酸,0°C 下缓慢滴加上述重氮盐溶液,溶液瞬间变成红色,滴加完毕后反应 3 h,

- [11] Nuraje N, Khan WS, Lei Y, *et al.* Super hydrophobic electrospun nanofibers[J]. *J Mater Chem*, 2013, 1: 1929 - 1946.
- [12] Ji L, Zhang X. Generation of activated carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile-zinc chloride composites for use as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 684 - 687.
- [13] Lee B S, Son S B, Park K M, *et al.* Anodic properties of hollow carbon nanofibers for Li-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2012, 199: 53 - 60.
- [14] Wang C, Appleby A J, Little F E. Irreversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 519: 9 - 17.
- [15] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Pimenta M A, *et al.* In: Pelletier M J (ed) *Analytical application of Raman spectroscopy* [C]. Blackwell, London, 1999.
- [16] Rahaman M S A, Ismail A F, Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 1421 - 1432. ■

过滤,用乙醇溶液洗涤数次,抽滤,烘干,得 6.57 g 红色固体,产率 64.2%。FTIR (KBr) 分析: 3 454.32 cm^{-1} (Ar—OH); 1 385.38、1 456.33 cm^{-1} (Ar, C—N); 1 626.34 cm^{-1} (C = N); 1 210.31、1 145.67、1 043.24 cm^{-1} (—SO₃H); 841.37、811.31 cm^{-1} (Ar—H); 1 348.91 cm^{-1} (—NO₂)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO), δ (ppm): 12.81 (s, 1H), 10.97 (s, 1H), 8.21 (dd, 1H), 8.00 (s, 2H), 7.59 (t, 1H), 6.54 (dd, 1H), 6.33 (d, 1H)。¹³C-NMR (101 MHz, DMSO), δ (ppm): 166.05, 161.06, 149.21, 143.96, 142.79, 134.31, 131.54, 130.65, 122.21, 118.39, 111.99, 103.69。MF: C₁₂H₉N₃O₇S, $m/z = 339.0929$ 。MS: $m/z = 338.0693$ [M - H]⁻, 339.0929 [M - H + 1], 340.0977 [M - H + 2]⁺。

1.2.5 2-(2,4-二羟基苯基)-5-磺酸基苯并三唑 (DPSB) 的合成

将上述 0.01 mol (3.39 g) 产物溶于 10 mL 水中打浆形成悬浮液,用 0.2 g/mL NaOH 调至中性之后,加入 18 mL NaOH 调至强碱性,呈黑紫色。升温至 70℃ 后搅拌 15 min,缓慢加入二氧化硫脲,此时溶液由黑紫色变为红棕色,再加入少量二氧化硫脲,搅拌溶液变为淡黄色,继续反应 1 h。反应结束将反应液倒入冰水中迅速冷却,加入 36% HCl 调节 pH 至中性,再加入饱和 NaCl 溶液,析出固体,过滤。固体用甲醇溶解,滤去不溶物,滤液旋蒸、烘干后得土黄色固体 2.7 g,产率为 87.7%。

1.3 紫外吸收性能测试

准确称取适量产物,溶解于甲醇中,配制成 1×10^{-5} g/mL 溶液,在紫外可见分光光度计上进行 200 ~ 400 nm 全波段扫描,测量产物的吸光度 (Abs 值)。

2 结果与讨论

2.1 合成 DPANB 的条件优化

每组反应都称取 0.01 mol 4-氨基-3-硝基苯磺酸和 0.01 mol 间苯二酚进行合成。由于该实验中重氮组分含有 2 个吸电子基团,能有效促进偶合反应,偶合能力较强,pH 应控制在 3 ~ 5,所以酸的浓度会对产率产生很大的影响。此外,时间、温度等条件都会影响反应的进行。不同盐酸用量、反应温度和时间的偶合反应产率如表 1 所示。

由表 1 可以看出,当温度为 0℃,反应时间为

表 1 HCl 的量、时间和温度对产率的影响

n (间苯二酚): n (HCl)	时间/h	温度/℃	产率/%
1:2	3.0	0	49.8
1:3	3.0	0	51.9
1:4	3.0	0	64.6
1:5	3.0	0	53.1
1:4	2.0	0	37.2
1:4	2.5	0	51.3
1:4	3.5	0	47.8
1:4	3.0	5	49.3
1:4	3.0	10	46.6
1:4	3.0	15	34.8

3 h, n (间苯二酚): n (HCl) = 1:4 时,产率达到最大值 64.6%。随着 n (间苯二酚): n (HCl) 的增加,产率会增加,但 n (间苯二酚): n (HCl) 达到 1:4 时,产率达到 64.4%;当 n (间苯二酚): n (HCl) 超过 1:4 时,产率反而会下降。这是因为在偶合反应中,酸的用量很重要,提高 pH,偶合反应速率提高,但重氮盐分解速率也提高。当酸的用量过少时,重氮盐的不稳定性提高,可能会发生自偶反应,形成稳定的反式重氮盐,所以酸的用量要增加。但因为 pH 应控制在 3 ~ 5,因此酸的用量也不应过多。反应过程中,随着反应时间的增加,正向反应速率大于逆向反应速率,所以产率会增加,反应到 3 h 时,反应达到平衡,正向反应速率约等于逆向反应速率,产率达到最大 64.4%。如果继续反应,正向反应速率将小于逆向反应速率,产物将减少,产率下降。因此最佳反应时间为 3 h。随着反应温度的增加,产率急剧下降,在 0℃ 条件下产率最大。这是因为温度升高,偶合反应速度提高,重氮盐的分解速率提高会更大。研究表明,温度升高 10℃,偶合反应速率提高 2 ~ 2.4 倍,而重氮化合物分解速率提高 3.1 ~ 5.3 倍^[13]。由于温度过高时,重氮盐会与重氮盐分解物发生自偶反应,因此,偶合反应温度通常控制在低温条件下进行。

2.2 合成 DPSB 的条件优化

还原环化反应主要取决于还原剂的还原能力。考察了 Na₂S₂O₄ 和 CH₄N₂O₂S 对还原环化反应的影响,同时对反应温度和反应时间进行了探讨,结果如表 2 所示。

表 2 反应温度、反应时间和还原剂的种类对产率的影响

编号	还原剂	反应温度/℃	反应时间/h	产率/%
1	Na ₂ S ₂ O ₄	70	1	69.7
2	CH ₄ N ₂ O ₂ S	60	1	72.1
3	CH ₄ N ₂ O ₂ S	70	1	87.7
4	CH ₄ N ₂ O ₂ S	70	2	59.7
5	CH ₄ N ₂ O ₂ S	70	3	57.8
6	CH ₄ N ₂ O ₂ S	80	1	83.1
7	CH ₄ N ₂ O ₂ S	90	1	76.6

由表 2 可以看出,保险粉和二氧化硫脲都能有效地将硝基偶氮化合物还原环化为苯并三唑,但在同等条件下,二氧化硫脲的还原效果优于保险粉。以二氧化硫脲为还原剂时,该还原反应在 70℃ 下反应 1 h 的产率达到最大值 87.7%。当反应温度提高时,二氧化硫脲的分解速率提高,生成还原性很强的亚磺酸,还原能力增强,使得还原产量增加,但温度更高时,还原产物会发生一定的分解,所以,温度应控制在 70℃ 左右。同时,在反应温度为 70℃ 时,反应产率会随着反应时间的增加反而下降,这是因为还原时间过长,产物可能会发生分解,导致产率下降。

2.3 DPSB 的结构

2.3.1 红外光谱

通过红外对 DPSB 进行分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,3 450.87 cm⁻¹为苯环上—OH 的伸缩振动峰;1 446.87 cm⁻¹为 C—N 的特征吸收峰;842.73 cm⁻¹和 800.06 cm⁻¹为苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰;1 200.98、1 092.69、1 026.18 cm⁻¹和 536.00 cm⁻¹为—SO₃H 的特征吸收峰。与 DPANB 的红外谱图相比,图中没有在 1 348.91 cm⁻¹的位置出现—NO₂ 的特征吸收峰,表示已成功还原为 2-(2,4-二羟基苯基)-5-磺酸基苯并三唑。

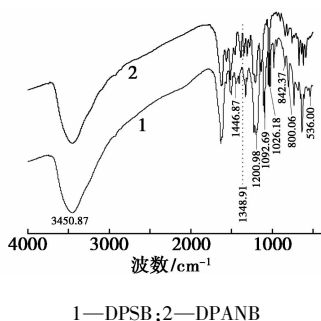


图 1 DPANB 和 DPSB 的红外谱图

2.3.2 核磁共振光谱

DPSB 的氢谱和碳谱分析结果分别如图 2 和图 3 所示。图 2 中,10.45、10.08 ppm 是苯环上 2 个羟基的化学位移值;8.15、8.5 ~ 7.86、7.85 ~ 7.67、7.59、6.60、6.64 ppm 是苯环上氢原子的化学位移值,但由于测试时 DMSO 中含有水,磺酸基上的氢没有显现出来。

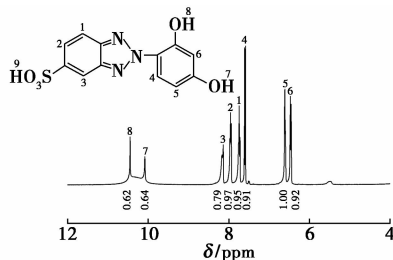


图 2 DPSB 的氢谱

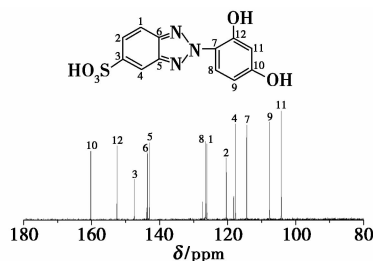


图 3 DPSB 的碳谱

图 3 中,160.24 ppm 和 152.52 ppm 分别为 10 和 12 位置上碳原子的化学位移值,147.42 ppm 是 3 位置上与磺酸基相连的碳原子的化学位移值,这三个碳原子都与吸电子基团相连,所以化学位移值较大。143.60、143.00、126.43、126.11、120.39、117.66、114.36、107.64 ppm 和 104.19 ppm 分别为 6、5、8、1、2、4、7、9 和 11 位置上的碳原子的化学位移值。

2.3.3 质谱表征

质谱表征结果如图 4 所示。分子离子峰质荷比为 [M - H]⁻ = 306.092 5,同位素峰的质荷比分别

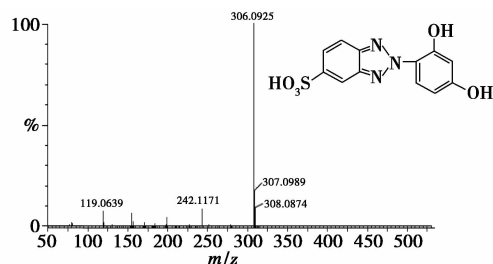


图 4 DPSB 的质谱

为 $[M - H + 1]^- = 307.0989$, $[M - H + 2]^+ = 308.0874$ 。由图4可以看出, $[M - H + 2]^+$ 同位素峰的强度为 $[M - H]^-$ 峰的 10.1%, 表明分子中含有 1 个硫原子, 由此可进一步确证 DPSB 中含有 1 个磺酸基。

2.4 DPSB 的性能表征

2.4.1 溶解性

溶解性试验方法: 将 1 mg 研磨后的固体粉末置于 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下 10 mL 的某种溶剂中, 在 30 min 内观察固体粉末的溶解情况, 如溶液中无可视固体颗粒, 则视为完全溶解; 如固体量未减少, 则视为不溶解; 如固体量部分减少, 则视为部分溶解。由表3可以看出, DPANB 的水溶性很好, 还原为 DPSB 后的水溶性虽然有所下降, 但在碱水中依旧表现出很好的溶解性, 有利于后期的反应及整理。

表3 DPANB 和 DPSB 的溶解性能

样品	溶剂				
	甲醇	丙酮	乙醇	水	碱水 (pH=9)
DPANB	*	-	-	+	+
DPSB	+	-	-	*	+

注: + 表示完全溶解; - 表示不溶解; * 表示加热溶解。

2.4.2 紫外吸收性能

DPSB 的紫外吸收光谱如图5所示。由图5可以看出, 在波长 300 ~ 385 nm 范围内有较高的吸光指数, 说明这类化合物的吸收光谱接近于理想吸收剂的要求。

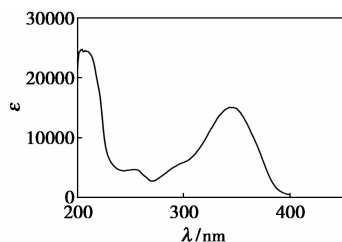


图5 DPSB 的紫外吸收光谱

3 结论

以邻硝基苯胺、间苯二酚和浓硫酸为原料, 经磺化、重氮、偶合和还原四步反应合成 2-(2,4-二羟基

苯基)-5-磺酸基苯并三唑, 该反应路径简单, 反应条件温和。与一般的苯并三唑类紫外吸收剂相比, 引入磺酸基, 增加了该紫外吸收剂的水溶性, 为后续反应提供便利, 而且在织物的抗紫外整理中可避免使用有机溶剂, 可达到环境友好型的目的。2-(2,4-二羟基苯基)-5-磺酸基苯并三唑在波长 300 ~ 385 nm 范围内有较高的吸光指数, 具有很好的紫外吸收性能, 因此, 有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Chisvert A, Leon-Gonzalez Z, Tarazona I, et al. An overview of the analytical methods for the determination of organic ultraviolet filters in biological fluids and tissues[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, (752): 11-29.
- [2] Montesdeoca-Esponda S, Vega-Morales T, Sosa-Ferrera Z, et al. Extraction and determination methodologies for benzotriazole UV stabilizers in personal-care products in environmental and biological samples[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, (51): 23-32.
- [3] 崔艳艳. 反应型紫外吸收剂的制备及应用[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [4] Ma Angeles Bonet-Aracil, Pablo Díaz-García, Eva Bou-Belda, et al. UV protection from cotton fabrics dyed with different tea extracts [J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 134: 448-452.
- [5] 安秋风, 王雁, 路德待, 等. 织物用抗紫外线整理剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26(6): 891-829.
- [6] 艾文. 一种新型苯并三唑类紫外吸收剂的合成[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [7] 岳森. 棉用反应型紫外吸收剂的制备及应用[D]. 北京: 北京服装学院, 2008.
- [8] Zhihua Cui, Xidong Wang, Jiangchao Guo, et al. Synthesis, spectroscopic properties and applications of novel N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2012, (23): 1019-1022.
- [9] 谭淑珍, 黄燕. 4-氨基-3-硝基苯磺酸的合成反应研究(III) [J]. *化学工程师*, 2002, 92(5): 6-7.
- [10] 谭淑珍. 邻硝基苯胺在硫酸介质中的磺化反应研究 [J]. *岳阳大学学报*, 1999, 12(1): 65-67.
- [11] 谭淑珍, 穆振义. 在有机介质中磺化制备 4-氨基-3-硝基苯磺酸 [J]. *化学世界*, 1995(6): 299-302.
- [12] 张静. 邻硝基苯胺衍生物的合成研究 [J]. 天津: 天津大学, 2012.
- [13] 赵涛. 染整工艺与原理(下册) [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 216-217. ■