

可聚合型光敏引发剂 4-乙烯基-4'-甲氧基二苯甲酮的合成

邱德梅, 季永新

(南京林业大学化工学院, 江苏 南京 210037)

摘要:通过氯苯酰化、还原、脱水、精馏制备对氯苯乙烯;再经格氏化、加成、水解得到一种新化合物 4-乙烯基-4'-甲氧基二苯甲酮,对其结构进行表征,讨论了反应温度、时间、溶剂用量、加料方式、原料配比等对收率的影响,得最佳条件:35℃格氏化 10 h,溶剂和单体体积比为 4:1,硫酸二甲酯和碱交替滴加,格氏试剂和腈摩尔比为 1.4:1,50℃反应 10 h,收率可达 65%。

关键词:二苯甲酮;光引发剂;可聚合型

中图分类号:TQ316.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)11-0041-03

Synthesis of a polymerizable photosensitive initiator, 4-vinyl-4'-methoxy benzophenone

QIU De-mei, JI Yong-xin

(Institute of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: By acylation, reduction, dehydration and distillation of chlorobenzene, *p*-chlorostyrene is prepared, and after its Grignard reagent added with *p*-methoxy benzonitrile, a new compound 4-vinyl-4'-methoxy benzophenone can be obtained by the acid hydrolysis. The product's structure is characterized, and the effects of temperature, reaction time, amount of solvent, feeding ways and the mole ratio of reactants on the yield are studied. Under the optimal conditions as follows: Grignard reaction is carried out at 35℃ for 10 hours, the volume ratio of solvent to *p*-Chlorostyrene is 4:1, dimethyl sulfate and sodium hydroxide are dropped alternately, and the addition reaction takes place at 50℃ for another 10 hours, with the molar ratio of Grignard reagent to *p*-methoxy benzonitrile of 1.4:1, the yield can reach 65%.

Key words: benzophenone; photosensitive initiator; polymerizable

光引发剂是光固化体系的关键组成部分。传统的光引发剂主要有自由基型和阳离子型。它们是含光活性基团的小分子,和聚合物相容性较差,残留在产物中的光引发剂及光解碎片容易迁移和挥发,致使其老化变黄,产生气味和毒性,制约了光固化体系在食品和药物包装等方面的应用^[1-2]。可聚合型光引发剂在引发反应的同时可参与聚合,无小分子残留问题。但目前文献报道的可聚合型光引发剂中都含有酯基、醚键、酰胺类基团,对潮气和酸碱敏感,易水解,且醚类引发剂聚合活性低^[2-6]。笔者设计合成了一种苯乙烯类可聚合型光敏引发剂,可克服上述缺点,且可聚合制备高分子光引发剂,与树脂相容性好。

1 实验部分

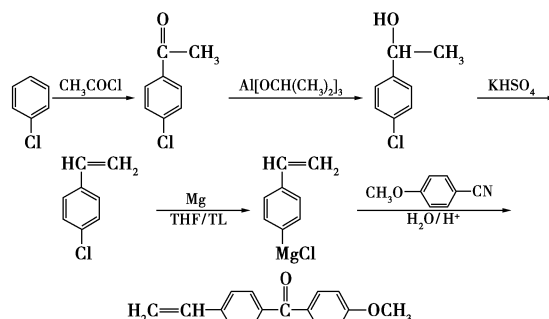
1.1 原料及仪器

WRS-1A 型数字熔点仪;Bruker Avance 500 型核磁共振仪(CDCl₃ 作溶剂, TMS 作内标); Nicolet 800

型红外光谱仪(KBr 压片);上海 ZF₇ 型三用紫外分析仪;Agilent 1200 型液相色谱。

异丙醇铝,自制; AlCl₃、Mg、阻聚剂(TEMPO)、对羟基苯腈、浓硫酸(98%)、NaOH、CaH₂,均为化学纯;乙酰氯、四氢呋喃(THF)、甲苯(TL)、苯,异丙醇、KHSO₄、溴乙烷、硫酸二甲酯,均为分析纯。

1.2 合成路线



1.2.1 对氯苯乙酮的制备

将氯苯和 AlCl₃ 加入四口烧瓶中,35℃下滴加乙

收稿日期:2008-07-31

作者简介:邱德梅(1975-),女,博士生,讲师,主要从事有机合成方面的研究;季永新(1962-),男,硕士,教授,博士生导师,主要从事精细化学品方面的研究和开发,通讯联系人,025-85427432, jyxjhm@163.com。

酰氯, 1.5 h 内滴完, 保温 2.5 h, 浸入冰水中, 油层用 5% (质量分数) Na_2CO_3 中和, 水洗至中性, 回收溶剂, 在 666 Pa (约 5 mmHg) 下收集 90 ~ 100℃ 馏分, 甲醇重结晶。收率达 75%, 气相色谱分析对位 98.6%, 邻位 1.4%。核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$), δ : 7.92 (d, 2H, Ar—H), 7.45 (d, 2H, Ar—H), 3.33 (s, 3H, — CH_3)。红外光谱 (IR), ν/cm^{-1} : 2 975 (甲基 C—H), 1 679 (C=O), 1 089 (C—Cl)。

1.2.2 对氯- α -苯乙醇的制备

将对氯苯乙酮滴加到异丙醇铝的异丙醇溶液中, 3 h 内滴完, 回流 5 h。加入 5% NaOH 溶液水解, 搅拌 1 h, 滤去沉淀, 收集油层。常压蒸馏除去异丙醇, 减压除水。1 330 Pa (约 10 mmHg) 下收集 104 ~ 105℃ 馏分。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 7.31 (m, 4H, Ar—H), 4.87 (m, 1H, Ar—OH), 1.48 (d, 3H, — CH_3), 1.18 (m, 1H, —C—H)。IR, ν/cm^{-1} : 3 369 (O—H), 2 972, 2 929 (—C—H), 1 089 (C—Cl)。

1.2.3 对氯苯乙烯的制备

将 TEMPO、 KHSO_4 加入四口烧瓶中, 升温使 KHSO_4 保持熔融状态, 滴加对氯- α -苯乙醇, 调节真空度在 1 330 ~ 2 660 Pa (10 ~ 20 mmHg), 收集 70 ~ 90℃ 馏出液, 粗品经精馏, 得对氯苯乙烯, 纯度 $\geq 99.99\%$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 7.31 (m, 4H, Ar—H), 6.72 (m, 1H, =C—H), 5.31 ~ 5.79 (dd, 2H, = CH_2)。IR, ν/cm^{-1} : 3 060, 2 925, 2 854 (—C—H), 1 629 (—C=C—), 1 090 (C—Cl)。

1.2.4 对氯苯乙烯格氏化

将 THF 和 CaH_2 加热回流 2 h, 蒸馏, 收集中馏分。将除去氧化膜的 Mg 剪成小条, 加入部分对氯苯乙烯和 THF, 通 N_2 , 室温快速搅拌 0.5 h。滴加少量溴乙烷, 升温至 35℃, 溶液颜色变绿, 引发反应开始。将剩余对氯苯乙烯溶解在 THF 和 TL 中, 5 h 内滴完。保温 5 h。称残余镁的质量, 格氏化收率 95%。

1.2.5 对甲氧基苯腈的制备

将对羟基苯腈加入四口烧瓶中, 加入适量 10% (质量分数, 下同) NaOH 溶液, 搅拌溶解。滴加硫酸二甲醋, 温度维持在 28 ~ 30℃, 当 pH 接近 8 时, 再补加 10% NaOH, 交替加入, 并保持 pH 在 8 ~ 11, 当加完硫酸二甲醋后, 再将剩余 10% NaOH 溶液慢慢加入。薄层色谱检测反应进程。60℃ 反应 1 h, 分出油层, 冰水冷却, 得白色晶体, 熔点 59 ~ 60℃ (文献值 60 ~ 62℃), 收率 94%。IR, ν/cm^{-1} : 2 977 (—C—H), 2 218 (C \equiv N), 1 597 (—C=C—), 1 258

(C—O—C)。

1.2.6 4-乙烯基-4'-甲氧基二苯甲酮的制备

将格氏试剂滴加到对甲氧基苯腈的 THF 和 TL 溶液中, 5 h 内滴完。50℃ 保温 5 h。减压蒸去 THF, 加适量苯, 搅拌均匀。将反应液滴加到 5% (质量分数) HCl 溶液中, 冰水浴冷却。加入 2% TEMPO, 升温回流 8 h。分去水层, 油层分别用 5% NaOH、水洗至中性。减压蒸去溶剂, 得黄色固体。粗品用丙酮和乙醇混合溶剂重结晶, 硅胶柱层析 (石油醚/乙酸乙酯体积比 7:1), 得白色晶体。液相色谱分析纯度 97%。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 6.77 ~ 7.79 (m, 8H, Ar—H), 6.62 (m, 1H, —CH—), 5.44 ~ 5.89 (dd, 2H, = CH_2), 3.89 (s, 3H, — OCH_3)。IR, ν/cm^{-1} : 2 925 (—C—H), 1 643 (C=O), 1 601 (—C=C—), 1 258 (C—O—C), 828 (苯环对位二取代)。

2 结果与讨论

2.1 格氏化温度和时间的影响

对氯苯乙烯中, 卤原子直接连在苯环上, 和苯环、双键形成共扼体系, 其格氏化难度较大。温度对格氏试剂得率的影响如图 1 所示。温度低时反应引发困难, 产率低; 温度升高, 产率逐渐增大, 但高于 35℃ 时, 增加了偶合及双键聚合等副反应, 产率降低, 所以确定 35℃ 为最佳温度。随着反应时间的延长, 产率升高; 但时间过长, 副反应增加, 因此格氏化时间为 10 h 比较适宜。

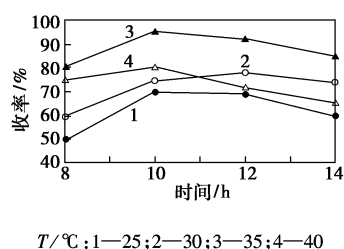


图 1 格氏反应温度和时间对产率的影响

2.2 溶剂的影响

由于对氯苯乙烯格氏化难度较大, 因此选择活性较高的 THF 作溶剂。但如使用单一的 THF, 对氯苯乙烯容易发生聚合, 因此选择 THF 和 TL 混合溶剂。实验发现溶剂的用量对格氏化反应有很大影响, 溶剂比例选择 4:1 较为合适。溶剂量少, 生成的格氏试剂不稳定, 容易发生偶联或双键聚合等副反应。

2.3 加料方式的影响

以对羟基苯腈为原料, 经过甲基化制备对甲氧

基苯腈。甲基化试剂采用廉价而易控制的硫酸二甲酯。由于温度低,反应慢,而温度高,硫酸二甲酯易分解,因此温度控制在28~30℃。另外由于硫酸二甲酯上第2个甲基的活性很小,需要在高温下才能反应,因此对羟基苯腈和硫酸二甲酯摩尔比选择为1:1.2。

实验发现加料方式对产品收率有很大影响,平行滴加和交替滴加的产品收率分别为35%和94%。因为O-甲基化反应属于亲核取代反应,要求亲核试剂中的活泼氢原子与碱性实际作用以形成相应的负离子,然后向烃化剂做亲核进攻。碱的平行滴加可能不能保证体系始终处于碱性条件。另外,不能及时反应掉的硫酸二甲酯很容易发生分解,导致收率下降。

2.4 格氏试剂和对甲氧基苯腈加成反应中温度和时间的影响

在加成反应中固定格氏试剂和对甲氧基苯腈摩尔比为1.4:1,考察温度和时间对收率的影响。由图2可看出,随着格氏试剂与腈反应温度的升高,产品产率逐渐升高,但是当反应温度达到50℃以后,产率提高的效果便趋向于缓和,并有逐渐下降的趋势。格氏试剂和腈的加成反应是吸热反应,提高温度有利于提高产率,但高温导致双键聚合几率增加,因此50℃较适宜。

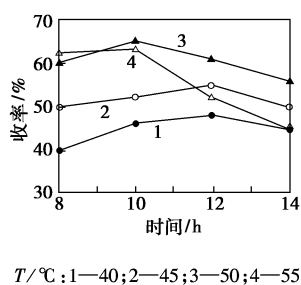


图2 加成反应温度及时间对产率的影响

随着格氏试剂与腈反应时间的加长,产品的产率逐渐升高,但是当反应时间达到10 h后,由于双键聚合的副反应增加,产率下降趋势明显,因此时间

应控制在10 h左右。

2.5 格氏试剂和对甲氧基苯腈摩尔比的影响

格氏试剂和对甲氧基苯腈的摩尔比对收率也有一定影响。由表1可见,当摩尔比大于1.4:1时,产率增加并不明显,而且格氏试剂过量太多,造成原料的浪费,因此摩尔比为1.4:1较为合适。

表1 格氏试剂和对甲氧基苯腈摩尔比对产品收率的影响

摩尔比	1.0:1	1.4:1	1.7:1	2.0:1
收率/%	50.0	65.0	66.0	66.5

注:加成反应条件为50℃、10 h。

3 结语

设计合成了一种苯乙烯类可聚合型光敏引发剂4-乙炔基-4'-甲氧基二苯甲酮,适宜的反应条件是:35℃下反应10 h,溶剂和对氯苯乙烯的体积比4:1,采取交替滴加方式,格氏试剂与腈摩尔比为1.4:1,在50℃下反应10 h,产品收率可达65%。

参考文献

- [1] 曹靖. UV固化中阳离子光引发剂及可高分子化的自由基光引发剂的合成与研究[D]. 湘潭:湘潭大学,2004.
- [2] 王洪宇. 高效可聚合和高分子型二苯甲酮光引发剂的研究[D]. 上海:上海交通大学,2006.
- [3] Wang H Y, Wei J, Jiang X S, et al. Highly efficient sulfur-containing polymeric photoinitiators bearing side-chain benzophenone and coinitiator aminefor photopolymerization[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2007, 186: 106 - 114.
- [4] Marchin B, Baude D. Material based on crosslinked silicone polymer comprising an immobilized photoinitiator, process for the preparation thereof, hydrophilic polymeric product obtained from this material and process for the preparation thereof, and novel photoinitiators: US, 20010007880A1 [P]. 2001 - 07 - 12.
- [5] Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, MN). Acrylamido functional disubstituted acetyl aryl ketone photoinitiators: US, 5506279 [P]. 1996 - 08 - 09.
- [6] Monroe B M, Weed G C. Photoinitiators for free radical initiated photoinaging systems[J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 435 - 448. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

为了突出重点报道内容,加强该栏目建设,2008年本刊“海外纵横”栏目拟征集以下领域的稿件:新材料(纳米材

料、功能材料等);替代能源;微反应工程;生物技术在工业生产中的应用;环保与节能;可再生资源的开发。

如有其他选题,也可以和栏目编辑沟通!有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑董志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, Email: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)