

· 研究简报 ·

固体碱催化酰胺桥链结构的反应型苯并三氮唑类 紫外线吸收剂的合成工艺

田 军^{1,2*}, 勾少萍², 贾梦婧², 张会京^{1,2}, 范小鹏², 陈立功¹, 孙春光^{2*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300354; 2. 天津利安隆新材料股份有限公司, 天津 300480)

摘要: 以固体碱为催化剂通过酰胺化反应构建了一种以酰胺为桥链、醇羟基为反应基团的反应型紫外线吸收剂, 其结构经¹H NMR, MS 和 FT-IR 确证。然后通过对碱性催化剂、反应温度、反应溶剂、摩尔比和反应时间的优化进一步提高反应选择性, 最终产品选择性可以达到 92.5%, 此时关键原料转化率为 99.8%。

关键词: 固体碱; 反应型紫外线吸收剂; 苯并三氮唑; 酰胺化; 合成

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.20328

Research on Synthesis Process of Solid Base Catalyzed Reactive Benzotriazoles Ultraviolet Absorber with Amide as Bridge Chain

TIAN Jun^{1,2*}, GOU Shao-ping², JIA Meng-jing², ZHANG Hui-jing^{1,2},
FAN Xiao-peng², CHEN Li-gong¹, SUN Chun-guang^{2*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China;

2. Rianlon Corporation, Tianjin 300480, China)

Abstract: A reactive ultraviolet absorber containing amide as bridge chain and alcohol hydroxyl as reactive group was constructed *via* the amidation using solid bases as catalysts. The structure of the obtained compound was determined by ¹H NMR, MS and FT-IR. Subsequently, several process conditions including the base catalysts, reaction temperature, reaction solvents, molar ratio and reaction time were optimized to further improve the reaction selectivity.

Keywords: solid base; reactive ultraviolet absorbent; benzotriazole; amidation reaction; synthesis

众所周知, 橡胶、塑料、化纤、涂料和胶粘剂等高分子材料已经广泛用于人们生产和生活的方方面面。然而这些材料在制备、加工、运输、储存和使用过程中在光、热和氧等因素作用下容易发生发黄、变脆和发粘等老化现象, 给国民生产和人们的生活带来了极大的不便和损失^[1-3]。为了延缓高分子材料的老化、延长材料的使用寿命, 在分子材料的制备和加工过程中必需添加适量的抗老

化助剂。由此可见, 抗老化助剂与高分子材料息息相关^[4-5]。

常用的抗老化助剂包括抗氧化剂、紫外线吸收剂和光稳定剂等, 这些抗老化助剂的种类很多, 能够用于不同的高分子材料, 但仍存在不少问题^[6-9]。反应型抗老化助剂是在传统的抗老化助剂的结构中引入反应性的基团, 能够在高分子材料制备和加工过程中键合或接枝到高分子材料的

收稿日期: 2020-12-21; 修订日期: 2021-02-20

第一作者简介: 田军(1988-), 男, 山东菏泽人, 博士, 主要从事聚合物抗老化助剂研究。E-mail: tianjunh@tju.edu.cn

通信联系人: 孙春光, 高级工程师, E-mail: suncg@rianlon.com

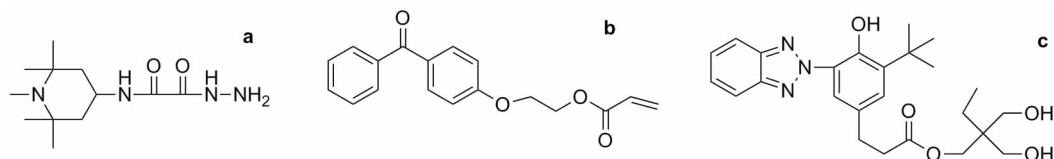
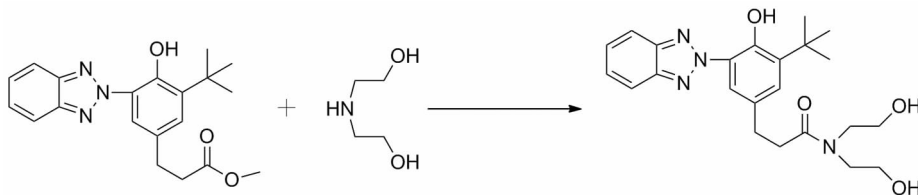


Chart 1



Scheme 1

主链上,使之具有永久的抗老化性能^[10-11]。国内外针对反应型抗老化助剂进行了大量研究,部分产品已经商业化。例如,阿托化学开发的草酰肼类受阻胺光稳定剂 HA-R100 (Chart 1a) 和美国氰特公司开发的二苯甲酮类紫外线吸收剂 UV-416 (Chart 1b) 以及奇钛公司开发的苯并三氮唑类紫外线吸收剂 R-455 (Chart 1c) 都展现出了较好的抗老化效果^[12-14]。与其他紫外线吸收剂相比,苯并三氮唑类紫外线吸收剂具有吸收波长最宽 (290 ~ 400 nm)、应用范围最广且品种数量最多等优点,而以酰胺结构作为桥链形成的反应型紫外线吸收剂具有更好的热稳定性、耐水解性能和耐酸性^[15-16]。因此,开发合成具有酰胺结构的反应型苯并三氮唑类紫外线吸收剂一直是研究的重点。

目前,以酰胺为桥链的苯并三氮唑类化合物主要通过酰氯或羧酸甲酯与伯胺或仲胺发生酰胺化反应得到^[17-19]。通过对一系列固体碱催化剂筛选,在较低的温度下实现了二乙醇胺与 2-[3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰乙基)苯基]苯并三氮唑 (UV1120) 的酰胺化 (Scheme 1)。构建了一种酰胺为桥链、醇羟基为反应基团的反应型紫外线吸收剂,并通过对反应温度和反应溶剂等条件的优化提高反应选择性和收率。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X-5 型精密显微熔点测试仪; Bruker AV 400 MHz 型核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); Nicolet Avatar 360 型傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片); LCQ Advantage MAX 型液-质联用仪。

所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

称取 UV1120 14.14 g (0.04 mol) 和二乙醇胺 6.30 g (0.06 mol), 溶解于 50 mL 甲苯中, N₂ 保护下升温至 60 °C, 加入 KOH 0.45 g (0.008 mol) 后升温至 80 °C (TLC 监测)。反应结束后冷至 60 °C, 补加 100 mL 甲苯, 用冰醋酸调节反应液 pH 为 5.0 ~ 6.0, 加入 30 mL 蒸馏水, 洗涤 30 min, 静置分水。脱水后加入活性炭 1.00 g, 搅拌 30 min, 趁热过滤, 滤液冷至室温, 过滤, 滤饼用甲苯打浆洗涤后于 50 °C 干燥得白色固体 13.95 g, 收率 81.80%, 纯度 98.38%, m. p. 129.8 ~ 130.6 °C; ¹H NMR δ: 11.75 (s, 1H, ArO-H), 8.09 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.93 (dd, *J* = 6.6 Hz, 3.1 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 6.6 Hz, 3.1 Hz, 2H), 7.23 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 4.02 ~ 3.88 (m, 2H), 3.76 (m, 2H), 3.65 ~ 3.56 (m, 2H), 3.50 (m, 2H), 3.05 (m, 2H), 2.79 (m, 2H), 1.50 (s, 9H); IR ν : 1617, 1567, 1447 cm⁻¹; MS *m/z*: 449.22 { [M + Na]⁺ }。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

首先, 将碱性不同的固体碱用于该酰胺化反应, 并和空白实验进行对照, 结果如表 1 所示。UV1120 和二乙醇胺的酰胺化反应在 130 °C 下进行, 反应进行 7 h 后 UV1120 可以完全转化, 此时产品选择为 82.4% (表 1, Entry 1)。以二甲苯为反应溶剂降低反应温度至 110 °C, 反应进行 7 h 后 UV1120 转化率仅为 44.5%, 此时产品的选择

表 1 不同催化剂用于该酰胺化反应
Table 1 The amidation with various of catalysts

Entry	催化剂	溶剂	温度/℃	时间/h	1120 转化率/%	产品选择性/%
1	无	无	130	7	>99.0	82.4
2	无	无	150	3	>99.0	78.7
3	无	二甲苯	110	7	44.5	86.2
4	KOH	二甲苯	110	4	>99.0	84.5
5	NaOH	二甲苯	110	4	87.2	85.1
6	LiOH	二甲苯	110	4	53.6	85.8
7	醋酸钠	二甲苯	110	4	23.1	88.2

表 2 不同溶剂对该酰胺化反应的影响
Table 2 The influence of various solvents on this amidation

Enrty	催化剂	溶剂	温度/℃	时间/h	1120 转化率/%	产品选择性/%
1	KOH	二甲苯	110	4	>99.0	84.5
2	KOH	甲苯	110	3	>99.0	83.6
3	KOH	庚烷	100	6	95.6	88.2
4	KOH	环己烷	80	8	90.2	91.1

表 3 反应温度对该酰胺化反应的影响
Table 3 The influence of reaction temperature on this amidation

Enrty	催化剂	溶剂	温度/℃	时间/h	1120 转化率/%	产品选择性/%
1	KOH	甲苯	110	3	>99.0	83.6
2	KOH	甲苯	80	10	>99.0	92.5
3	KOH	甲苯	70	14	>99.0	95.3
4	KOH	甲苯	60	16	>99.0	95.5

性升高至 86.2% (表 1, Entry 3)。以 KOH 为催化剂在 110 ℃ 下进行酰胺化反应,反应速度明显提高,反应进行 4 h 后 UV1120 可以完全转化,此时产品的选择性为 84.5% (表 1, Entry 4)。随后,分别使用 NaOH 和 LiOH 为催化剂在 110 ℃ 进行该酰胺化反应,在相同的时间 UV1120 的转化率明显降低。使用碱性更弱的醋酸钠,反应 4 h 后 UV1120 的转化率仅为 23.1%,而产品的选择性由 84.5% 增至 88.2%。

2.2 溶剂的影响

随后,对反应溶剂进行优化,结果如表 2 所示。当用二甲苯为反应溶剂于 110 ℃ 下进行反应,4 h 后 UV1120 可以完全转化,产品选择为 84.5% (表 2, Entry 1);而用甲苯为反应溶剂,于 110 ℃ 回流搅拌 3 h 后 UV1120 完全转化,产品选

择性为 83.6% (表 2, Entry 2)。正庚烷为反应溶剂在 100 ℃ 下回流搅拌 6 h,UV1120 转化率可以达到 95.6%,此时产品选择性增加至 88.2% (表 2, Entry 3);而用环己烷为反应溶剂于 80 ℃ 下进行该酰胺化反应,反应时间延长至 8 h, UV1120 转化率为 90.2%,产品的选择性提高至 91.1% (表 2, Entry 4)。

2.3 反应温度的影响

反应温度对该酰胺化反应的影响如表 3 所示,当 UV1120 与二乙醇胺的酰胺化在 110 ℃ 下进行时,3 h 后 UV1120 可以完全反应,产品选择性为 83.6% (表 3, Entry 1);降低反应温度至 80 ℃, UV1120 完全转化需 10 h,此时产品选择性提高至 92.5% (表 3, Entry 2);继续降低反应温度至 60 ℃,反应时间需要延长至 16 h, UV1120 才

表 4 物料摩尔比对该酰胺化反应的影响
Figure 4 The influence of material molar ratio on this amidation

Entry	$n(\text{二乙醇胺})/n(\text{UV1120})$	温度/℃	时间/h	1120 转化率/%	产品选择性/%
1	1.00	80	10	96.3	88.6
2	1.25	80	10	98.1	89.7
3	1.50	80	10	>99.0	92.5
4	2.00	80	10	>99.0	92.7

表 5 反应时间对该酰胺化反应的影响
Table 5 The influence of reaction time on this amidation

Entry	反应时间/h	温度/℃	$n(\text{二乙醇胺})/n(\text{UV1120})$	1120 转化率/%	产品选择性/%
1	2	80	1.5	50.3	83.9
2	4	80	1.5	97.2	85.8
3	6	80	1.5	98.2	89.0
4	8	80	1.5	98.7	90.5
5	10	80	1.5	99.8	92.5
6	14	80	1.5	99.0	92.7
7	18	80	1.5	99.3	92.4

能完全转化,产品选择性也提高至 95.5% (表 3, Entry 4)。

2.4 物料摩尔比的影响

$n(\text{二乙醇胺})/n(\text{UV1120})$ 对该酰胺化反应的影响如表 4 所示。当 $n(\text{二乙醇胺})/n(\text{UV1120}) = 1.0$ 时,反应进行 10 h, UV1120 转化率可以达到 96.3%,此时产品的选择性为 88.6% (表 4, Entry 1)。当 $n(\text{二乙醇胺})/n(\text{UV1120}) = 1.5$ 时,在相同时间 UV1120 转化率可以达到 99.0% 以上,产品的选择性也可以增加至 92.5% (表 4, Entry 3)。继续增加反应摩尔比至 2.0, UV1120 转化率和产品的选择性基本不再增加。基于此,选用 $n(\text{二乙醇胺})/n(\text{UV1120}) = 1.5$ 作为最佳摩尔比用于后续实验。

2.5 反应时间的影响

最后,研究了反应时间对该酰胺化反应的影响。如表 5 所示,随着反应时间延长,UV1120 的转化率和产品选择性逐渐增加,当反应进行 10 h 后,UV1120 的转化率可以达到 99.8%,此时产品的选择性为 92.5% (表 5, Entry 5),继续延长反

应时间,UV1120 转化率和产品选择性基本不变,因此,选择 10 h 作为最佳反应时间。

3 结论

以二乙醇胺与 UV1120 为原料通过酰胺化反应合成了一种以酰胺为桥链、醇羟基为反应基团的苯并三氮唑类反应型紫外线吸收剂,其结构经 ¹H NMR, MS 和 FT-IR 确证。并通过对催化剂筛选、对反应条件优化,最终使得 UV1120 转化率达到 99.8%,产品选择性达到 92.5%。

参考文献

[1] 李林博,吴义班,李小恒,等. 紫外线吸收剂 UV-P 的合成研究进展[J]. 广东化工,2019,46(14):94 - 95.
(LI L B, WU Y B, LI X H, *et al.* Research progress on the synthesis ultraviolet absorber UV-P[J]. Guangdong Chemical Industry,2019,46(14):94 - 95.)
[2] 崔国士,赵红英,党从军,等. 新型反应性 UVA 紫外线吸收剂的合成及性能研究[J]. 河南科学,2019,37(5):706 - 710.
(CUI G S, ZHAO H Y, DANG C J, *et al.* Synthesis

- and properties of novel reactive UVA ultraviolet absorbers[J]. Henan Science, 2019, **37**(5): 706–710.)
- [3] 郑同同, 王璇, 于良民, 等. 可聚合型紫外线吸收剂及其聚合物的合成、表征和耐老化性能[J]. 高校化学工程学报, 2019, **1**(33): 179–186.
(ZHENG T T, WANG X, YU L M, *et al.* Synthesis, characterization and aging resistance of polymerizable UV absorbers and their polymers[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University, 2019, **1**(33): 179–186.)
- [4] 靳跃华, 郭振宇, 宇培森, 等. 不饱和聚酯树脂及其制品稳定化研究进展[J]. 塑料助剂, 2019, (1): 8–12.
(JIN Y H, GUO Z Y, YU P S, *et al.* Advances in the stabilization of unsaturated polyester resins and its products[J]. Plastic Additives, 2019, (1): 8–12.)
- [5] 于淑娟, 陆树文, 罗振静, 等. 巯基-烯点击反应合成聚酯型紫外线吸收剂及其在 EVA 中的应用[J]. 高校化学工程学报, 2018, **32**(5): 1228–1234.
(YU S J, LU S W, LUO Z J, *et al.* Synthesis of polyester UV absorbers *via* thiol-ene click reaction and their application in EVA[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese University, 2018, **32**(5): 1228–1234.)
- [6] JIRI A, JOSEF P. Application of benzotriazole reactive UV absorbers to cellulose and determining sun protection of treated fabric spectrophotometrically[J]. J Appl Polym Sci, 2008, **108**: 334–341.
- [7] DEARTH M A, KORNISKI T J, GERLOCK J L. The LC/MS/MS characterization of photolysis products of benzotriazole-based ultraviolet absorbers[J]. Polym Degrad Stabil, 1995, **48**: 111–120.
- [8] LI C L, MA W, REN X H. Synthesis and application of benzotriazole UV absorbers to improve the UV resistance of polyester fabrics[J]. Fiber Polym, 2019, **20**(11): 2289–2296.
- [9] GERLOCK J L, TANG W, DEARTH M A, *et al.* Reaction of benzotriazole ultraviolet light absorbers with free radicals[J]. Polym Degrad Stabil, 1995, **48**: 121–130.
- [10] CZAJKOWSKI W, PALUSZKIEWICZ J, STOLARSKIR, *et al.* Synthesis of reactive UV absorbers, derivatives of monochlorotriazine, for improvement in protecting properties of cellulose fabrics[J]. Dyes Pigments, 2006, **71**: 224–230.
- [11] CZAJKOWSKI W, MAMNICKA J, LOTA W, *et al.* Application of reactive UV-absorbers for increasing protective properties of cellulose fabrics during standard laundering process[J]. Fiber Polym, 2012, **13**(7): 948–953.
- [12] 汪铮, 王玉民, 丁著明. 反应型紫外线吸收剂的研究进展[J]. 甘肃石油和化工, 2012, **1**: 8–19.
(WANG Z, WANG Y M, DING Z M. Research progress of reactive ultraviolet absorbers[J]. Gansu Petroleum and Chemical Industry, 2012, **1**: 8–19.)
- [13] 赵义, 淡宜. 反应型紫外线吸收剂的制备及高分子化[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, **22**(5): 74–77.
(ZHAO Y, DAN Y. Synthesis of a reactive UV-stabilizer and its application in styrenic polymers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, **22**(5): 74–77.)
- [14] 付洪娥, 王新, 鲁琴. 苯并三氮唑类反应型紫外线吸收剂的合成与应用性能[J]. 染料与染色, 2015, **52**(5): 46–48.
(FU H E, WANG X, LU Q. Synthesis and application of reactive benzotriazoles UV absorber[J]. Dye-stuffs and Coloration, 2015, **52**(5): 46–48.)
- [15] 田丰涛, 黄德音, 张青. 苯并三氮唑紫外线吸收剂的研究进展[J]. 中国塑料, 2000, **14**(12): 12–15.
(TIAN F T, HUANG D Y, ZHANG Q. Research progress in benzotriazole ultraviolet absorbers[J]. China Plastics, 2000, **14**(12): 12–15.)
- [16] CRAWFORD J C. 2-(2-Hydroxyphenyl) 2H-benzotriazole ultraviolet stabilizers[J]. Prog Polym Sci, 1999, **24**: 7–43.
- [17] 陈欢, 余瑜, 周静. 一种合成马来内酰胺衍生物的新方法[J]. 合成化学, 2019, **27**(8): 666–668.
(CHEN H, YU Y, ZHOU J. A new method for the synthesis of maleimide derivatives[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2019, **27**(8): 666–668.)
- [18] 王庆华, 陈敏丽, 王晶, 等. 水杨酸酰胺化衍生物的合成[J]. 合成化学, 2008, **16**(2): 200–202.
(WANG Q H, CHEN M L, WANG J, *et al.* Synthesis of amidate derivative of salicylic acid[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2008, **16**(2): 200–202.)
- [19] 刘志雷, 胡继文. 氨基酸酰胺类化合物的简便合成[J]. 合成化学, 2013, **21**(5): 619–622.
(LIU Z L, HU J W. Facile synthesis of amino acid amide compounds[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2013, **21**(5): 619–622.)