

# 水溶性光引发剂 $\alpha$ -氨基苯丙酮盐酸盐的合成和应用

谢川\* 黄杰

(四川大学化工学院 成都 610065)

**摘要** 由乙酰苯胺出发合成了4种新的水溶性  $\alpha$ -氨基苯丙酮盐酸盐,反应的条件为:乙酰苯胺用量为0.1 mol,  $\text{AlCl}_3$  为0.26 mol,丙酰氯为0.12 mol,反应时间5 h时,产率可达57.3%。并对产物进行了结构表征。应用实验的结果表明,4种产物均有良好的水溶性和光引发性。

**关键词** 水溶性光引发剂  $\alpha$ -氨基苯丙酮盐酸盐,合成,光引发性

中图分类号:O621;TQ226.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)08-0891-04

水溶性光引发剂是20世纪90年代以来开发的一大类新型的光引发剂<sup>[1,2]</sup>,是水性紫外光固化树脂的重要组分,它既具有良好的引发光聚合反应的能力,又有优良的水溶性,可与水性紫外光固化树脂很好混溶。研制这类光引发剂对开发推广环境友好的水性紫外光固化材料具有重要意义。本文采用较少的步骤和低毒、低污染的试剂,在具有优良光引发性能的油性  $\alpha$ -氨基苯丙酮衍生物分子中引入亲水基团,合成了4种未见报道的  $\alpha$ -氨基苯丙酮衍生物盐酸盐,并进行了应用实验以测试其光引发性能。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

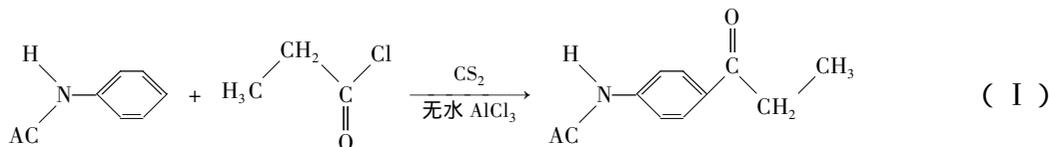
Biuke-Ac-E200 型核磁共振仪(美国),AVATAR360FT-IR 型红外光谱仪(美国),TU-1901 型双光束紫外-可见光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司),CARLO ERBA1106 型元素分析仪(意大利),EI-MS Finnigan MAF-4510 型质谱仪(美国),X-6 型数字显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司),温度计未经校正。

乙酰苯胺(自制),丙酰氯(自制),水性环氧丙烯酸酯(自制),溴、无水乙醇、哌啶、吗啉、二乙胺、正丁胺、无水三氯化铝等均为分析纯,光敏预聚物 EB600(比利时 UCB 公司)。

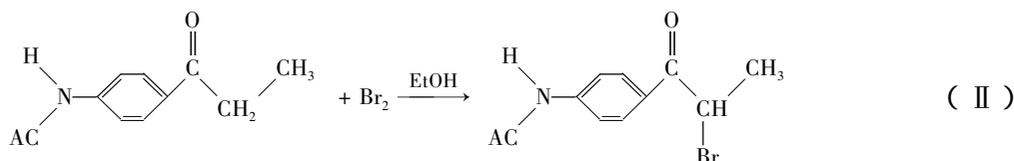
### 1.2 合成方法

合成原理:

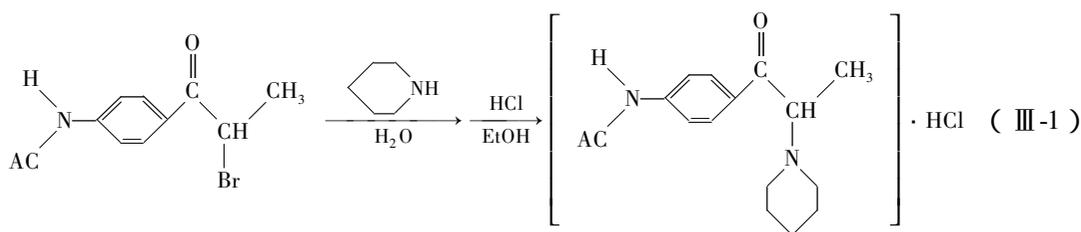
乙酰苯胺的酰基化制备 1-(4-乙酰氨基苯基)-1-丙酮( I )<sup>[3]</sup>:



$\alpha$ -溴代制备 1-(4-乙酰氨基苯基)-2-溴-1-丙酮( II ):

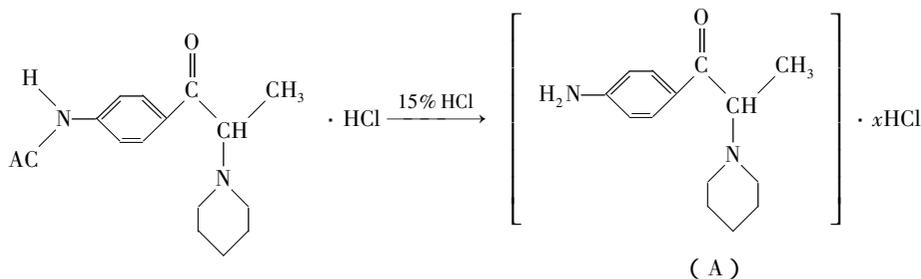


1-(4-乙酰氨基苯基)-2-胺基-1-丙酮盐酸盐( III )的合成<sup>[4,5]</sup>:



分别用哌啶、吗啉、二乙胺、正丁胺与1-(4-乙酰氨基苯基)-2-溴-1-丙酮(II)反应,可制得4种1-(4-乙酰氨基苯基)-2-胺基-1-丙酮盐酸盐(III-1)、(III-2)、(III-3)、(III-4)。

1-(4-氨基苯基)-2-胺基-1-丙酮盐酸盐(A)(B)(C)(D)的合成:



由(III-1)、(III-2)、(III-3)、(III-4)分别制得目标化合物(A)、(B)、(C)、(D)。

1.2.1 化合物I的制备 在50 g 乙酰苯胺(0.37 mol)、120 g 无水三氯化铝(0.90 mol)和适量溶剂中,室温搅拌下缓慢滴入42 mL 丙酰氯(0.48 mol)回流5 h。冷至室温,将反应液在剧烈搅拌下缓慢倒入冰水-盐酸中,析出的沉淀经水洗、重结晶得到化合物(I)40.5 g,产率57.3%,熔点167~169℃。

1.2.2 化合物II的制备 取23 g 化合物(I)(0.12 mol)和适量乙醇,剧烈搅拌下缓慢滴加20.8 g 溴(0.13 mol)/乙醇溶液。6 h内滴毕,在35~45℃下反应2~3 h,冷至0℃,得到橙红色溶液,减压回收溶剂后的沉淀经过滤、洗涤、干燥,即得产物(II)的乳黄色晶体22.8 g,产率70.4%,熔点131~133℃。IR(KBr)  $\sigma/\text{cm}^{-1}$  3401, 3339(N—H); 3037(Ar—H); 2976, 2930, 2845(C—H); 1687(C=O); 1590, 1494(Ar); 1351(C—N); 840(Ar—H *p*-substituent); 533(C—Br)。

1.2.3 化合物III的制备 取4.0 g 化合物(II)(0.15 mol)和少量水,室温下滴加15 mL 哌啶(0.15 mol),然后在30~40℃下反应2 h。将反应混合物去水,经萃取、洗涤、干燥、蒸馏,残留物用氯化氢的乙醇溶液处理,析出沉淀,重结晶得到易溶于水的1-(4-乙酰氨基苯基)-2-哌啶基-1-丙酮盐酸盐(III-1)白色粉末2.92 g,产率62.6%,熔点240℃(分解)。相同方法得到III-2、III-3、III-4。

1-(4-乙酰氨基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮盐酸盐(III-2),乳白色粉末,产率47.9%,熔点250℃(分解)。

1-(4-乙酰氨基苯基)-2-二乙胺基基-1-丙酮盐酸盐(III-3),乳白色粉末,产率68.7%,熔点160℃(分解)。

1-(4-乙酰氨基苯基)-2-正丁胺基-1-丙酮盐酸盐(III-4),乳白色粉末,产率54.4%,熔点225℃(分解)。

1.2.4 乙酰氨基水解制备1-(4-氨基苯基)-2-胺基-1-丙酮盐酸盐 将1.55 g(III-1)(0.05 mol)在20 mL 15%的盐酸中回流0.5 h,除去溶剂后得到乳白色沉淀,用无水乙醇重结晶得白色粉末1-(4-氨基苯基)-2-哌啶基-1-丙酮盐酸盐(A)1.48 g,产率97.0%,熔点202℃(分解),易溶于水。相同方法合成B、C、D。

1-(4-氨基苯基)-2-吗啉基-1-丙酮盐酸盐(B),白色晶体,产率97.7%,熔点210℃(分解),易溶于水。

1-(4-氨基苯基)-2-二乙胺基-1-丙酮盐酸盐(C),白色晶体,产率96.9%,熔点140℃(分解),易溶于水。

1-(4-氨基苯基)-2-正丁胺基-1-丙酮酸盐(D), 白色晶体, 产率 94.2%, 熔点 206 °C(分解), 易溶于水。

### 1.3 应用实验

在 4 份均为 100 份质量的预聚物 EB600 中, 分别加入质量分数为 5% 的上述 4 种光引发剂, 混合均匀, 分别均匀涂布在经清洗、干燥的敷铜板上, 在灯距为 10 cm 和 20 cm 处用 1 kW 高压汞灯曝光。曝光前以聚乙烯膜覆盖试样涂层, 可测定隔绝氧气时试样涂层的固化情况。用指触干燥法测定试样固化成膜的时间, 用铅笔硬度法测定固化膜硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的结构表征

将上述产物用碱中和、纯化后得到相应的化合物进行元素分析, 测定结果见表 1。

表 1 化合物 A ~ D 的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis result of the corresponding compounds

Compd.	Elemental analysis(calcd.)/%			
	C	H	N	O
A	71.33(72.41)	8.96(8.62)	12.48(12.07)	7.23(6.90)
B	66.59(66.67)	7.78(7.69)	11.88(11.97)	13.47(13.68)
C	69.78(70.91)	9.11(9.09)	12.54(12.73)	8.05(7.27)
D	70.78(70.91)	9.13(9.09)	12.57(12.73)	7.48(7.27)

MS( $m/e$ ): A 233, 120, 112, 84, 65; B 235, 120, 114, 65; C 219, 120, 100; D 221, 100, 93, 65, 57。

$^1\text{H NMR}$   $\delta$ : A: 1.57(3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}$ ); 1.90(6H); 3.40(4H, piperidine cycle); 5.06(1H,  $\text{CH—CH}_3$ ); 7.40(4H, Ar—H, *p*-disubstituents); B: 1.65(3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}$ ); 3.95(8H, morpholine cycle); 5.17(1H,  $\text{CH—CH}_3$ ); 7.50(4H, Ar—H, *p*-disubstituents); C: 1.36(6H,  $2\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.62(3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}$ ); 3.33(4H,  $2\text{CH}_2\text{—CH}_3$ ); 5.22(1H,  $\text{CH—CH}_3$ ); 7.60(4H, Ar—H, *p*-disubstituents); D: 0.94(3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ ); 1.42(2H,  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ ); 1.59(3H,  $\text{CH}_3\text{—CH}$ ); 1.73(2H,  $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ ); 3.00(2H,  $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ ); 5.01(1H,  $\text{CH—CH}_3$ ); 7.30(4H, Ar—H, *p*-disubstituents)。

IR  $\sigma/\text{cm}^{-1}$ : A: 358.5 ~ 2530.3( $1^\circ\nu_{\text{NH}_3^+}$ ,  $3^\circ\nu_{\text{NH}^+}$ ); 2946.1( $\nu_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 1690.5( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1597.7( $\nu_{\text{Ar}}$ ); 1450.9( $\delta_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 839.2( $\delta_{\text{Ar—}}$ , *p*-substituent); B: 354.8 ~ 2366.4( $1^\circ\nu_{\text{NH}_3^+}$ ,  $3^\circ\nu_{\text{NH}^+}$ ); 2969.8( $\nu_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 1692.6( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1597.8( $\nu_{\text{Ar}}$ ); 1448.7( $\delta_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 1178.4( $\nu_{\text{C—O—C}}$ ); 851.6( $\delta_{\text{Ar—}}$ , *p*-substituent); C: 3411.1 ~ 2366.4( $1^\circ\nu_{\text{NH}_3^+}$ ,  $3^\circ\nu_{\text{NH}^+}$ ); 2980.9( $\nu_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 1698.3( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1594.6( $\nu_{\text{Ar}}$ ); 1455.5( $\delta_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 843.6( $\delta_{\text{Ar—}}$ , *p*-substituent); D: 3419.3 ~ 2361.3( $1^\circ\nu_{\text{NH}_3^+}$ ,  $3^\circ\nu_{\text{NH}^+}$ ); 2960.6, 2929.7, 2873.4( $\nu_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 1695.6( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1595.7( $\nu_{\text{Ar}}$ ); 1456.4( $\delta_{\text{sp}^3\text{C—H}}$ ); 840.4( $\delta_{\text{Ar—}}$ , *p*-substituent)。

产物 UV 最大吸收波长(在甲醇中)/nm: A 334; B 335; C 337; D 330。

### 2.2 $\text{AlCl}_3$ 催化酰化反应条件

参照文献[6, 7]方法, 以  $\text{AlCl}_3$ 用量、丙酰氯用量、溶剂用量和反应时间进行了 4 因素 3 水平的正交试验, 结果表明, 对反应产率影响的顺序依次为:  $\text{AlCl}_3$ 用量 > 反应时间 > 丙酰氯用量 > 溶剂用量。当乙酰苯胺为 0.1 mol 时,  $\text{AlCl}_3$ 用量为 0.26 mol, 丙酰氯用量为 0.12 mol, 溶剂用量为 200 mL, 反应时间 5 h, 产率可达 57.3%。

以乙酰苯胺为原料进行的 Friedel-Craft 反应的产率均不十分理想。其原因可能为, 该反应的原料分别为固体和液体, 在相当长的时间内反应体系是非均相的, 不利于反应物之间的充分接触; 乙酰苯胺会络合部分催化剂  $\text{AlCl}_3$ , 减少了催化剂的有效用量; 后处理十分复杂, 引起产物纯化过程中有较大损失。

### 2.3 产物的光引发性能测试

参照文献[8, 9]方法, 将合成的 4 种  $\alpha$ -氨基苯乙酮酸盐应用于水溶性的环氧丙烯酸酯预聚物, 在不同灯距、空气中和隔绝氧气条件下用 1 kW 高压汞灯进行曝光, 测试结果见表 2。由表 2 可见, 合成的

4 种化合物均具有光引发性,且在空气中的固化时间均长于隔绝氧气条件下的固化时间。这是由于自由基聚合反应是由光引发剂吸收光能产生的自由基引发的,而空气中的氧能与自由基结合,从而淬灭自由基起到阻聚作用,降低聚合反应的速度。由表 2 还可看出,D 的光引发速度总是最慢,而且在空气中的固化时间与隔绝氧气时的差别最大。这是因为 A、B、C 分子中均有叔胺基团,而 D 分子中则有仲胺基团,由光引发剂的构效关系可知,叔胺基团可促进光引发剂的裂解,同时作为氧清除剂,可以减缓氧的阻聚作用,是有效的光增感剂,而仲胺基团则未发现有此作用。

表 2 产物的光引发性能

Table 2 Photo initiation activity of the products

Products	Distance/cm <sup>*</sup>	Curing time/s		Hardness of curing coat/H
		in air	exhausted	
A	10	4	3	5
B	10	3	2	5
C	10	3	1	5
D	10	7	4	4
A	20	10	8	5
B	20	7	5	5
C	20	6	3	6
D	20	20	12	3

\* Distance from light source to prepolymer.

## 参 考 文 献

- 1 Knaus S, Gruber H F. *Pure & Appl Chem* [ J ], 1996, **33** ( 7 ) 869
- 2 BAI Xiang-Yun( 白湘云 ), JIN Yang-Zhi( 金养智 ). *Image Tech*( 影像技术 [ J ] ) 2000 ( 2 ) :41
- 3 Pan Huo Ping, Iwao Okuno. *Appl Spectr*[ J ], 1985, **39** ( 2 ) 339
- 4 HUANG Run-Qiu( 黄润秋 ), WANG Hui-Lin( 王惠林 ). *Synthesis of Organic Intermediate*( 有机中间体制备 [ M ] ). Beijing( 北京 ) :Chemical Industry Press( 化学工业出版社 ), 1997
- 5 LU Shao-Rong( 陆绍荣 ). *Synth Chem*( 合成化学 [ J ] ) 2001, **9** ( 1 ) 86
- 6 LUO Dai-Xuan( 罗代喧 ), WU Pei-Cheng( 吴培成 ), YANG Guo-Dong( 杨国栋 ), *et al.* *Synthesis Basis of Chemistry Reagent and Fine Chemistry Products*( 化学试剂与精细化学品合成基础 [ M ] ). Beijing( 北京 ) :Higher Education Press( 高等教育出版社 ), 1991
- 7 Baudry-Barbier Denise, Dormond A. *J Mol Catal A :Chem*[ J ], 1999 ( 149 ) 215
- 8 LI Tong( 李童 ), DAI Long-Jun( 戴龙军 ). *J Fudan Univ*( Nat Sci Edn ) [ 复旦大学学报 ( 自然科学版 ) [ J ] ], 1989, **28** ( 4 ) :461
- 9 ZHAO Bang-Rong( 赵帮蓉 ), LU Chong-Xian( 鲁崇贤 ). *J Phys Chem*( 物理化学学报 [ J ] ), 1998, **14** ( 5 ) :419

## Synthesis and Application of a Water-soluble Photoinitiator $\alpha$ -Aminopropiophenone Hydrochloride

XIE Chuan<sup>\*</sup>, HUANG Jie

( College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065 )

**Abstract** Four new water-soluble  $\alpha$ -aminopropiophenone hydrochlorides were synthesized from acetanilide. 0.1 mol acetanilide was reacted with 0.26 mol aluminum chloride and 0.12 mol propionyl chloride for 5 h, and the yield was 57.3%. The structure of the products were identified, and all four products exhibited good water-solubility and activity as photoinitiators.

**Keywords** water-soluble photoinitiator,  $\alpha$ -aminopropiophenone hydrochloride, synthesis, photoinitiability