

两种新型光敏剂吡啶酮类化合物的合成

朱 丹 张育川 曾宪玉 商春华

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要:以苯胺类化合物为原料,先后以邻氯苯甲酸和碘苯为烷基化试剂进行了 N-烷基化反应,再用浓硫酸使其环化制得 N-苯基吡啶酮和 3-乙氧基-N-苯基吡啶酮,并用红外光谱及质谱仪检测了各中间体及目标产物的结构。结果表明,当以对乙氧基苯胺为原料时,其第二步反应温度需比以苯胺为原料时降低 70~80 才能得到目标产物;第三步 2-羧基-4-乙氧基三苯胺脱水环化生成了 3-乙氧基-N-苯基吡啶酮。

关键词:吡啶酮衍生物;光敏剂;烷基取代

中图分类号: TQ 253.26

引 言

吡啶酮类化合物是光聚合体系中良好的光敏引发剂,在紫外光区有较强的吸收。它在醇溶液或聚乙烯醇薄膜中,受光照射后可以形成两种不同的自由基^[1,2],可以单独使用或与其它光敏引发剂配合使用引发光聚合反应^[3,4]。本文拟合成自行设计的两种不同结构的吡啶酮类光敏剂,有关它们的合成国内外尚未见详细报道。

1 实验

1.1 原料及分析测定

苯胺 AR 级,上海试剂三厂;硫酸 AR 级,北京化工厂;对乙氧基苯胺 AR 级,市售;碘苯 AR 级,市售;邻氯苯甲酸 工业品,市售。

熔点由 X4 型显微熔点测定仪测定,温度计未经校正。质谱由 70-SE 型质谱仪测定。红外光谱由 NICOLET 60SXB FT-IR 光谱仪测定。

1.2 合成

1.2.1 2-羧酸二苯胺类化合物()的合成 往 250 mL 的三口瓶中加入 20.5 g 邻氯苯甲酸及过量的苯胺或对乙氧基苯胺,加热条件下反应至终点。反应结束后将未反应的苯胺蒸馏除去。反应产物滴入盐酸中析出沉淀。抽滤,干燥滤饼。用乙醇水溶液重结晶。

1.2.2 2-羧酸三苯胺类化合物()的合成 往干

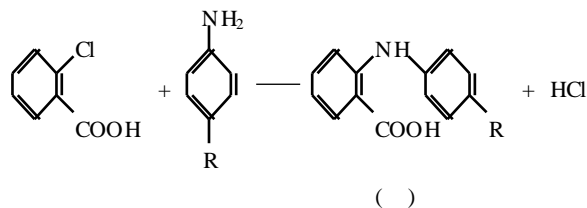
燥的 250 mL 三口瓶中加入 50 mL 硝基苯、一定量的()及过量的碘苯,加热回流反应 0.5 h。反应结束后蒸馏除去溶剂及过量的反应试剂。反应液滴入盐酸中析出沉淀,抽滤,干燥滤饼。用乙醇提纯。

1.2.3 N-苯基吡啶酮类化合物()的合成 往干燥的 100 mL 三口瓶中加入 5 g 化合物(),溶于过量的浓硫酸中,加热反应至终点。反应结束后移入水中析出沉淀。抽滤后固体产物加 100 mL 水煮沸,然后滴加氨水中和,放置一段时间。抽滤,干燥滤饼。用甲苯重结晶。

2 结果与讨论

2.1 2-羧酸二苯胺类化合物()的合成

邻氯苯甲酸和苯胺类化合物反应生成()的反应式为:



(R = H 或 $-\text{OC}_2\text{H}_5$)

此反应属于芳胺的烷基化反应。氨或胺的烷基化往往会得到一、二、三级胺和季铵盐的混合物,而在上述反应中由于空间位阻大,苯胺的过量以及卤代芳烃的活性低,所以可得到比较单一的反应产物。

芳基卤由于活性低,一般不与氨或胺反应,但邻氯苯甲酸中由于邻位 $-\text{COOH}$ 基的吸电子效应的影响使苯环上电子云密度降低,利于接受亲核试剂胺的进攻。为使反应彻底进行,需加催化剂与缚酸剂。

收稿日期: 1999-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29876001)

第一作者: 女,1974 年生,硕士生

当 R = H 时,反应开始溶液呈暗红色,随反应程度加深逐渐变为棕色。产品为灰白色晶体,熔点为 178.5 ,收率约为 71 %。

当 R = -OC₂H₅ 时,反应刚开始溶液呈暗紫色,随后逐渐变为蓝褐色溶液,发绿色荧光。产品为蓝灰色晶体,熔点为 186.5 ,收率约为 85 %。该化合物的质谱谱图如图 1 所示。

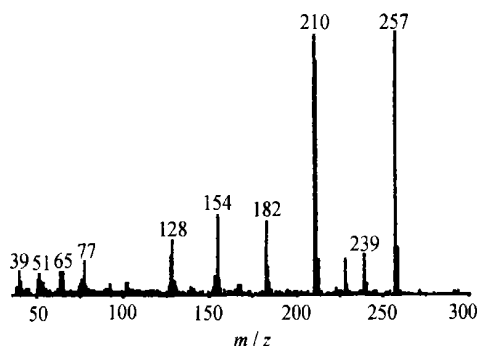


图 1 化合物()的质谱谱图(R = -OC₂H₅)

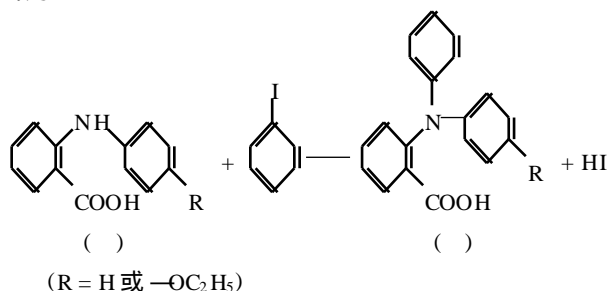
Fig. 1 Mass spectrum of compound()
(R = -OC₂H₅)

图 1 中 257 处为化合物()的分子离子峰。

R = -OC₂H₅ 时,对乙氧基苯胺的盐酸盐易溶于水(20 溶解度为 9.1 g),而反应产物则不溶于水,故析出沉淀后再用水处理,可得到更纯的产物。

2.2 2-羧酸三苯胺类化合物()的合成

化合物()与碘苯反应生成化合物()的反应式为:



该反应仍属于胺的烷基化反应,也需加催化剂与缚酸剂。反应难度较大,催化剂活性需大于第一步反应。

当 R = H 时,反应开始时溶液呈暗红色,随后逐渐变为红褐色。产品为鲜黄色晶体,熔点为 183 ,收率约为 68 %。

当 R = -OC₂H₅ 时,在相同反应温度下得不到目标产物。当反应温度降低 70 ~ 80 时反应才可

正常进行。这可能是由于苯环中引入了推电子的乙氧基的原故。反应刚开始溶液呈蓝灰色,随后逐渐变为深褐色,产品为蓝灰色晶体,熔点范围为 192.5 ~ 197 ,收率约为 65 %。该化合物的质谱谱图如图 2 所示。

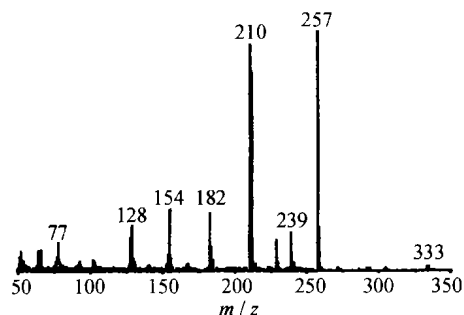


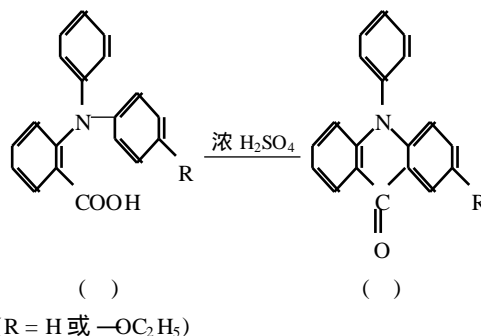
图 2 化合物()的质谱谱图(R = -OC₂H₅)

Fig. 2 Mass spectrum of compound()
(R = -OC₂H₅)

图 2 中 333 处是化合物()的分子离子峰。

2.3 N-苯基吡啶酮类化合物()的合成

化合物()经脱水环化生成化合物()的反应式为:



当 R = H 时,反应过程中溶液呈深蓝色,发绿色荧光。产品为鲜黄色固体,熔点为 265 ,收率约为 80 %。其质谱和红外光谱谱图分别如图 3、4 所示。

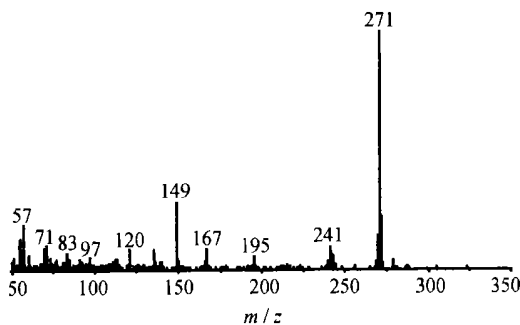


图 3 化合物()的质谱谱图(R = H)

Fig. 3 Mass spectrum of compound() (R = H)

图 3 中 271 处为化合物()的分子离子峰。

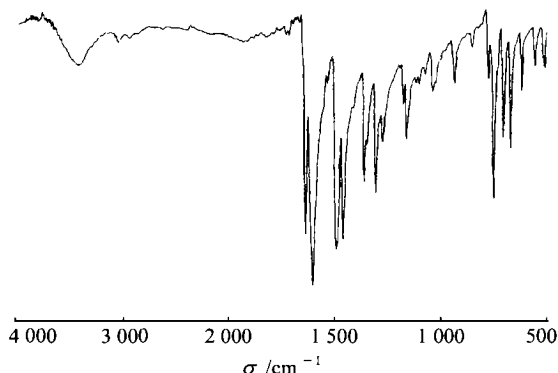


图 4 化合物()的红外谱图(R = H)

Fig. 4 IR spectrum of compound() (R = H)

图 4 中 1633 cm^{-1} 处为羰基的吸收峰。一般情况下羰基的吸收峰在 $1750 \sim 1860\text{ cm}^{-1}$ 处,但在化合物()中由于分子结构中的两个苯环与 $-\text{COOH}$ 形成共轭体系,故羰基吸收峰的波数移至 1633 cm^{-1} 。

当 $\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$ 时反应现象无明显差别,产品为墨绿色固体,熔点为 296°C ,收率约为 60%。其质谱和红外光谱谱图分别如图 5 和图 6 所示。

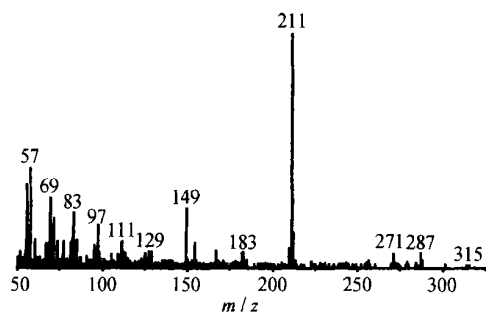


图 5 化合物()的质谱谱图(R = $-\text{OC}_2\text{H}_5$)

Fig. 5 Mass spectrum of compound()

(R = $-\text{OC}_2\text{H}_5$)

图 5 中 315 处为化合物()的分子离子峰。

与 $\text{R} = \text{H}$ 的化合物()相比,由于多一个乙氧基的推电子作用,所以羰基吸收峰的波数移至 1626 cm^{-1} (图 6)。而且在 1231 cm^{-1} 处出现 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的特征吸收峰,表明芳醚结构的存在。

$\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$ 时有可能生成两种环化产物,其

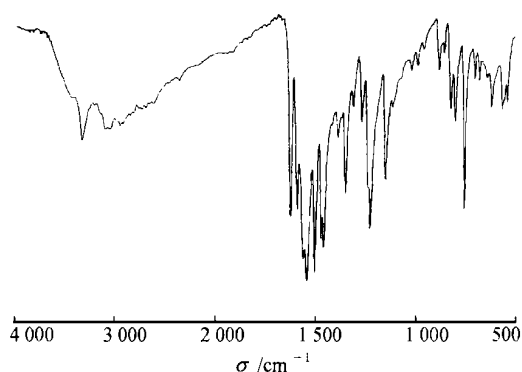
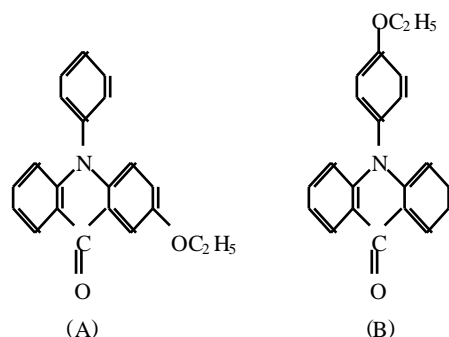


图 6 化合物()的红外谱图(R = $-\text{OC}_2\text{H}_5$)

Fig. 6 IR spectrum of compound() (R = $-\text{OC}_2\text{H}_5$)

结构分别如下所示:



(A)、(B)为同分异构体。若反应主产物为(B),则由于与 N 相连的苯环存在 1,4 二取代结构,故应在红外谱图上的 $860 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处出现很强的吸收峰,而实验产物所测得的红外谱图中没有此峰。只是在 887 cm^{-1} (较弱)和 807 cm^{-1} (中等)处存在吸收峰。这正符合 1,2,4 三取代结构苯环的吸收峰分布规律。由此可以推断此反应的主产物是(A)。

参 考 文 献

- [1] Miyashita Y, Niilzuma S. Radical formation initiated by the biphotonic excitation of acridone. Bull Chem Soc Jpn, 1973, 46(11): 3371 ~ 3373
- [2] Goz M, Sartorius I. Photo - CIDNP investigation of the deprotonation of aminium. J Am Chem Soc, 1993, 115(10): 11123 ~ 11133
- [3] 东 株式会社. 光增感剂. JP 昭 61-145203, 1984-12-19
- [4] 富士写真 フィルム 株式会社. 光重合性组合物. JP 平 2-54269, 1988-08-19

(下转第 21 页)

Study on synthesis of S/ B block copolymer by one-step addition process with dilithium initiator

YANG Hua JIN Guan-tai PANG Jie-bin ZHANG Xing-ying YANG Wan-tai

(College of Materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: According to the difference between reactivity ratio of styrene and butadiene (anionic polymerization) , a kind of S/B block copolymer with molecular weight distribution about 1.13 was synthesized by one-step addition process with dilithium as initiator , cyclohexane as solvent and tetrahydrofuran as polar additive. S/B block copolymer was characterized by GPC , $^1\text{H-NMR}$, IR , DSC. The results showed that the block and tapered structure coexisted in the product. Obvious two phase separation structure was observed through TEM. The mechanical properties of this product showed that it had characteristics of thermoplastic elastomer , but its permanent set was relatively high due to the existence of the tapered structure. The results of hot melt pressure sensitive adhesive with this S/B block copolymer as main component showed that the rolling ball tack , the holding power and the peel strength are satisfactory with the requirement.

Key words: dilithium initiator ; S/B block copolymer ; one-step addition process ; mechanical properties ; hot melt pressure sensitive adhesive

(上接第 17 页)

Synthesis of two new type photosensitive acridone compounds

ZHU Dan ZHANG Yu-chuan ZENG Xian-yu SHANG Chun-hua

(College of materials Science and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China)

Abstract: Aniline compounds are used as raw material and reacted with anthranilic acid and then phenyl iodide as alkylating agents to give alkylating products followed by cyclizing with concentrated sulphuric acid to give a N-phenyl-acridone(or 3-ethoxyl-N-phenylacridone) . The structure of intermediate and target compound are determined by IR and MS. The results show that using *p*-ethoxyaniline instead of aniline in the second step reaction , the reaction leads to lower temperature 70 ~ 80 °C to give target compound. In the third step , dehydrating cyclization of 2-carboxyl-4-ethoxyltriphenyl-amine results in 3-ethoxyl-N-phenylacridone.

Key words: acridone derivative ; photosensitizer ; alkylation