



# 均三嗪类紫外吸收剂 UV-400 的合成及其性能

李豫安<sup>a</sup>, 吴明华<sup>b</sup>, 朱锦桃<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a.理学院; b.纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 杭州 310018)

**摘要:** 为了合成一种新型均三嗪类紫外吸收剂,以三聚氰氯为原料,通过 Friedel-Craft 反应、缩合反应等制备了紫外线吸收剂 UV-400,对关键步骤的反应条件进行优化,并对所合成的各化合物进行结构表征。结果表明:优化后的合成总收率为 32.7%;合成的各化合物的<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、IR、HRMS 及 LCMS 谱图与各自的化学结构相符合;所合成的 UV-400 在 250~380 nm 范围内有显著的紫外吸收性能,具备较好的应用前景。该紫外线吸收剂合成工艺操作简单,反应条件温和,分离简易,适合规模化生产。

**关键词:** 均三嗪类紫外吸收剂;缩合;合成;表征;紫外吸收性能

**中图分类号:** TQ610.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2021) 11-0786-08

## Synthesis and properties of new s-triazine ultraviolet absorber UV-400

LI Yu'an<sup>a</sup>, WU Minghua<sup>b</sup>, ZHU Jintao<sup>a</sup>

(a. School of Science; b. College of Textile Science and Engineering

(International Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 31008, China)

**Abstract:** In order to synthesize a new type of s-triazine ultraviolet absorber, an ultraviolet absorber UV-400 was prepared, with cyanuric chloride as the raw material, through Friedel-Craft reaction and condensation reaction. The reaction conditions in the key steps were optimized, and the structures of the synthesized compounds were characterized. The results showed that after optimization, the total yield was 32.7%. The <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, HRMS and LCMS spectra of the synthesized compounds were in good agreement with their respective chemical structures; The synthesized UV-400 showed remarkable ultraviolet absorption performance in the range of 250 to 380 nm, and had a good application prospect. This synthesis process of UV-400 had many advantages, such as easy-to-operate, mild reaction conditions and simple separation and it is suitable for large-scale production.

**Key words:** s-triazine ultraviolet absorber; condensation; synthesis; characterization; ultraviolet absorption performance

### 0 引言

目前高分子聚合材料被广泛用于建筑、能源、化工、通讯器材等领域。但高分子聚合材料在使用过程中不可避免地会接触到光,尤其是紫外光。环境中的紫外光对聚合材料有较大的破坏作用,产生光

氧化、降解等老化现象<sup>[1]</sup>,会影响高分子聚合材料的各项性能并降低其使用寿命<sup>[2]</sup>。解决老化问题的有效途径之一是直接向高分子聚合材料中添加紫外吸收剂。高分子聚合材料中添加的紫外吸收剂要求具有安全无毒、紫外线吸收效果好、对热、光和化学品稳定且耐酸碱、耐溶剂等特性<sup>[3-5]</sup>。

收稿日期:2021-04-01 网络出版日期:2021-05-27

基金项目:浙江理工大学研究生培养经费项目

作者简介:李豫安(1995—),男,湖北洪湖人,硕士研究生,主要从事有机合成方面的研究。

通信作者:朱锦桃, E-mail: zhujintao1968@163.com

目前市场上应用的紫外吸收剂主要包括苯并三唑类、二苯甲酮类及三嗪类化合物。苯并三唑类化合物合成步骤繁琐,自身不易降解,使用过程中易迁移到环境中造成污染<sup>[6-8]</sup>;二苯甲酮类化合物光稳定性较差,易氧化变色<sup>[9-10]</sup>;三嗪类紫外线吸收剂虽发展历史较晚,但该类吸收剂在 280~380 nm 具有强烈的紫外吸收、色泽较浅、抗高温及溶解性较好等特点<sup>[11]</sup>,与其他紫外吸收剂相比优势日益凸显,已逐渐成为人们关注的热门方向。其应用范围现已经拓展到纺织品、天然或合成的树脂、纤维、涂料、橡胶漆等。该类紫外吸收剂主要代表有三嗪-5、UV-425、UV-1164 等。国内已有的这些三嗪类紫外线吸收剂相对于常用的织物或材料来说还存在着一些不足,如吸收剂的相对分子质量较小、稳定性不强、相容性差、颜色较深等,这些都会影响织物的服用性能<sup>[12]</sup>。

近年来,国外报道了一支三嗪类紫外线吸收剂 UV-400<sup>[13]</sup>,其具有迁移效应低、高浓时光稳定性突出、有效寿命较长等特点。它相比于一般的三嗪类紫外线吸收剂,更具有优异的热稳定性和环境耐久性,特别适用于高温烘烤及极端苛刻条件下使用;与体系内其他组分无交叉反应,使用量较少(仅 1%~3%)<sup>[13-16]</sup>。

关于 UV-400 的合成路线,专利文献<sup>[13]</sup>以三聚氯氰为原料,经氨化、缩合等 7 步反应合成得到 UV-400。其工艺路线长、步骤多,得到的 UV-400 自身也缺乏定性定量的实验数据;其合成的关键中间体 3-烷氧基-2-羟基溴丙烷缺乏详细的工艺过程;文献<sup>[17-18]</sup>认为该中间体的制备缺乏经济性。为了了解该三嗪类紫外线吸收剂 UV-400 的物化性质

和紫外吸收性能,并进一步拓展它的应用领域,同时也为了国内规模化生产 UV-400 提供可行的参考数据,本文重新设计了 UV-400 的合成路线,即以三聚氯氰为原料,经 Friedel-Craft 反应生成 2-(2',4'-二羟基苯基)-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪,后者与环氧氯丙烷缩合后再与十二、三烷醇反应得到 UV-400。新设计的合成路线将极大的简化 UV-400 的制备过程,具有较高的经济性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

三聚氯氰、无水三氯化铝、间二甲苯、间苯二酚、氯苯、环氧氯丙烷、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、正十二醇、正十三醇、乙基三苯基溴化磷、DMF、无水乙醇、NaOH,均为化学纯,购于上海麦克林有限公司;浓盐酸(分析纯),购于杭州双林试剂有限公司;甲苯(分析纯),购于国药试剂有限公司。

### 1.2 实验方法

新型三嗪类紫外线吸收剂 UV-400 的合成步骤分 4 步:a)以三聚氯氰为原料,与间二甲苯通过傅克反应<sup>[19-20]</sup>生成 2-氯-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪(化合物 I);b)间苯二酚与化合物 I 再进行傅克反应,生成 2-(2',4'-二羟基苯基)-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪(化合物 II);c)通过化合物 II 与环氧氯丙烷缩合得到 2-(4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚(化合物 III);d)化合物 III 与正十二、正十三醇缩合得到最终产物 UV-400(化合物 IV)。UV-400 的合成路线见图 1。

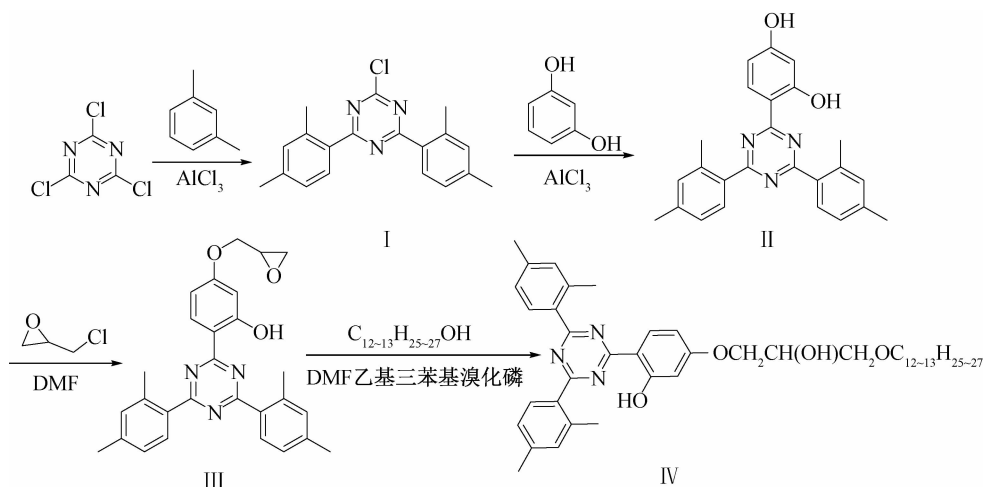


图1 UV-400 的合成路线

### 1.2.1 2-氯-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪(I)的合成

在装有机械搅拌的 500 mL 三口瓶中加入三聚氯氰(18.40 g, 0.100 mol)、氯苯 250 mL, 搅拌一段时间后在冰水浴下分 5 次加入无水三氯化铝(40.00 g, 0.300 mol)。然后, 保持冰浴搅拌 30 min 后开始向反应瓶中滴加间二甲苯(21.20 g, 0.200 mol), 约 1 h 滴完。保持冰浴反应 2 h, TLC 监测反应完全。撤去冰浴, 在室温下向反应瓶中缓慢滴加 200 mL 2%稀盐酸, 分出有机层。水层用 200 mL 氯苯提取两次, 合并有机层, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 真空下旋去大部分溶剂, 冷却后抽滤, 得白色固体(I) 28.30 g, 收率 87.6%。

### 1.2.2 2-(2',4'-二羟苯基)-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪(II)的合成

在装有机械搅拌的 500 mL 三口瓶中加入 I (19.40 g, 0.060 mol)、氯苯 200 mL。冰水浴下分 5 次加入无水三氯化铝(8.00 g, 0.060 mol)。加毕后, 冰浴搅拌 30 min 后向反应瓶中加入间苯二酚(7.20 g, 0.066 mol), 80 °C 反应 2 h, TLC 监测原料完全。向反应瓶中缓慢滴加 200 mL 2%稀盐酸, 常压蒸馏回收氯苯水共沸物, 至顶温 100 °C 止。趁热抽滤, 粗品用甲苯重结晶两次, 得淡黄色固体(II) 22.65 g, 收率 95.1%。

### 1.2.3 2-(4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚(III)的合成

在装有机械搅拌的 500 mL 三口瓶中加入 II (8.00 g, 0.020 mol)、DMF 70 mL、NaOH(1.00 g, 0.026 mol), 水浴升温至 80 °C, 于该温度下滴加环氧氯丙烷(2.40 g, 0.026 mol), 滴加完成后于 80 °C 反应 6 h。TLC 检测原料反应完全, 冷至室温, 减压回收大部分 DMF。向反应瓶中加入 200 mL 氯化铵水溶液。水层用二氯甲烷萃取 3 次, 分出二氯甲烷层, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 真空下浓缩干。粗品用体积比为 10:1 乙醇/二氯甲烷溶液重结晶, 得淡黄色固体(III) 4.24 g, 收率 46.8%。

### 1.2.4 UV-400(IV)的合成

在装有机械搅拌的 250 mL 三口瓶中加入化合物 III (9.00 g, 0.020 mol)、DMF 100 mL、乙基三苯基溴化磷(1.50 g, 0.006 mol)、正十二醇(3.00 g, 0.016 mol)、正十三醇(1.60 g, 0.008 mol)。加毕后, 水浴升温至 90 °C 反应 24 h。TLC 监测原料反应完全, 冷至室温, 减压回收 DMF, 向反应瓶中加入 150 mL 水, 乙酸乙酯提取, 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 真空

下浓缩干, 得油状物。油状物用 20 mL 乙醇回流 20 min, 冷却至室温, 分出下层油状物, 重复操作 2 次, 油状物真空下去除溶剂, 得浅黄色油状物(IV) 12.98 g, 收率 84.0%。

## 1.3 测试与表征

采用 AV 400 MHz/FTNMR Digital 型核磁共振波谱仪(Bruker Avance 公司)以  $\text{CDCl}_3$ 、 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  为溶剂、TMS 为内标对产物进行核磁共振  $^1\text{H}$  NMR 及  $^{13}\text{C}$  NMR 测试; 采用 Nicolet 5700 型红外光谱仪(Thermo Electron Scientific 公司)以 KBr 压片对固体进行 IR 测定; 采用 Xevo G2-S TOF 型高分辨质谱仪(Water 公司)进行质谱分析; 采用 UV-2501 PC 型紫外分光光度计(苏州岛津公司)进行  $\lambda_{\text{max}}$  测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成的各化合物结构表征

以 1.2 中的合成方法, 对所得到的各化合物结构进行熔点、核磁氢谱和碳谱与质谱表征, 结果如下:

中间体 I: 2-氯-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪, 白色固体, 熔点  $M.p.$  134.8~136.1 °C;  $^1\text{H}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400 MHz)  $\delta$  = 8.14~8.08(m, 2H), 7.27(d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 2.71(s, 6H), 2.41(s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400 MHz)  $\delta$  = 175.1, 170.3, 142.7, 139.5, 133.2, 131.9, 131.7, 127.5, 21.4, 22.3; IR(KBr)  $\nu$  = 2920, 1567, 1399, 830  $\text{cm}^{-1}$ ; 高分辨质谱 HRMS 数据中,  $m/z$  计算值  $[\text{M} + \text{H}^+]$   $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{H}^+$  为 324.1262; 实验值为 324.1263。

化合物 II: 2-(2',4'-二羟苯基)-4,6-二(2',4'-二甲基苯基)-1,3,5-均三嗪, 淡黄色固体, 熔点  $M.p.$  197.8~198.6 °C;  $^1\text{H}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400 MHz)  $\delta$  = 13.23(s, 1H), 10.49(s, 1H), 8.38(d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 8.01(d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.26(d,  $J$  = 4.0 Hz, 4H), 6.54(dd,  $J$  = 8.0, 4.0 Hz, 1H), 6.38(d,  $J$  = 4.0 Hz, 1H), 2.69(s, 6H), 2.40(s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 400 MHz)  $\delta$  = 172.2, 170.2, 164.5, 164.1, 141.8, 138.7, 133.0, 132.9, 131.7, 131.3, 127.4, 109.6, 109.3, 103.5, 22.1, 21.4; IR(KBr)  $\nu$  = 3393, 2922, 1533, 1399, 824  $\text{cm}^{-1}$ ; 高分辨质谱 HRMS 数据中,  $m/z$  计算值  $[\text{M} + \text{H}]^+ \text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{H}^+$  为 398.1863; 实验值为 398.1873。

化合物Ⅲ:2-(4,6-二(2',4'-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚,淡黄色固体,熔点 M.p. 154.1~156.1℃; <sup>1</sup>H NMR((CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ=13.49(s, 1H), 8.57(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.11(s, 2H), 7.23(d, *J*=8.0 Hz, 4H), 6.66(dd, *J*=8.0, 4.0 Hz, 1H), 6.57(d, *J*=4.0 Hz, 1H), 4.35(dd, *J*=12.0, 4.0 Hz, 1H), 4.06(dd, *J*=12.0, 4.0 Hz, 1H), 3.43~3.47(m, 1H), 2.99(t, *J*=4.0 Hz, 1H), 2.85~2.83(m, 1H), 2.79(s, 6H), 2.46(s, 6H); <sup>13</sup>C NMR((CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ=170.43, 164.19, 164.02, 141.72, 132.81, 131.42, 127.04, 111.46, 108.09, 101.99, 68.80, 49.90, 44.77, 29.73, 21.44; IR(KBr) ν=3423, 2922, 1592, 1363, 1103, 820 cm<sup>-1</sup>; 高分辨质谱 HRMS 数据中, *m/z* 计算值[M+H]<sup>+</sup> C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sup>+</sup> 为 454.2125; 实验值为 454.2127。

化合物Ⅳ:2-[4-[2-羟基-3-十三烷氧基丙基]氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪和 2-[4-[2-羟基-3-十二烷氧基丙基]氧基]-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪混合物,浅黄色油状物, <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ=13.47(s, 1H), 8.56(d, *J*=8.0 Hz, 1H), 8.12(s, 2H), 7.23(d, *J*=4.0 Hz, 4H), 6.65(dd, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.58(d, *J*=4.0 Hz, 1H), 4.25~4.21(m, 1H), 4.17~4.10(m, 2H), 4.06~3.97(m, 1H), 3.70~3.49(m, 4H), 3.43(d, *J*=4.0 Hz, 4H), 3.42(d, *J*=4.0 Hz, 1H), 2.79(s, 6H), 2.46(s, 6H), 1.38~1.18(m, 13H), 0.92~0.77(m, 13H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ=170.40, 164.29, 164.22, 141.72, 132.81, 131.37, 127.04, 111.29, 108.04, 102.07, 78.23, 71.34, 69.18, 68.96, 66.36, 59.02, 21.43, 18.61; IR(KBr) ν=3421, 2922, 2852, 1630, 1364, 1190, 825 cm<sup>-1</sup>; 液相质谱数据中, *m/z* 计算值[M+H]<sup>+</sup> C<sub>40</sub>H<sub>53</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sup>+</sup>, C<sub>41</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>H<sup>+</sup> 为 640.4109, 654.4265; 实验值为 640.4116, 654.4274。

2.2 2-(4,6-(二(2',4'-二甲苯基)-1,3,5-三嗪-2-基)-5-缩水甘油醚苯酚(Ⅲ)反应的影响因素

UV-400 的合成涉及多步反应,其中化合物Ⅲ的合成最为关键。以下对化合物Ⅲ制备过程中的反应条件进行优化。

2.2.1 碱对反应收率的影响

化合物Ⅱ与环氧氯丙烷的反应从化学机理上来讲是底物(Ⅱ)分子中的 4-位的酚羟基进攻环氧氯丙烷分子,本质上是亲核取代反应。为了增强酚羟基的亲核性能和中和体系中随后可能产生的氯化氢,加入适应的碱是必须的。固定原料Ⅱ 10 mmol、环氧氯丙烷 12 mmol,碱 12 mmol,以 30 mL DMF 为溶剂,80℃反应 6 h。选用 NaH、KOH、NaOH、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub> 来考察其对收率的影响,结果见表 1。

表 1 碱对收率的影响		
实验序号	碱种类	收率/%
1	NaH	50.8
2	KOH	43.2
3	NaOH	45.3
4	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	32.7
5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21.5
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.3
7	NaHCO <sub>3</sub>	<5.0

由表 1 可知,碱性较弱的碱,如 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub> 收率较低。碱性较强的碱,如 NaH、KOH、NaOH 收率较高。对上述反应的过程分析也可反映出,对于所用的较弱碱的体系,原料Ⅱ的转化率较低;可能源于该反应条件下弱碱对于酚羟基的亲核性能帮助不大;对于碱性较强的碱,对反应的过程分析显示出,虽然原料Ⅱ的转化率大为提高,但同时生成的间苯二酚单元上 2 位和 4 位取代的副产物较多,对目标产物的选择性不强。总之,本步反应所采用的碱的碱性是至关重要的。碱性强,有利于生成酚羟基负离子,也有利于亲核反应的进行。又由于 NaH 的价格较高,且其使用存在一定的危险性,选用 NaOH 为碱来促进该步反应。

2.2.2 配料比对反应收率的影响

固定原料Ⅱ 10 mmol,30 mL DMF 作溶剂,80℃反应 6 h,通过改变了Ⅱ、NaOH、环氧氯丙烷的配料比来考察其对收率的影响,结果见表 2。

表 2 化合物Ⅱ、NaOH 和环氧氯丙烷的配料比对收率的影响		
实验序号	配料比	收率/%
1	1:1:1	35.7
2	1:1.1:1.1	40.6
3	1:1.2:1.2	45.3
4	1:1.3:1.3	46.8
5	1:1.4:1.4	43.9
6	1:1.3:1.2	45.9
7	1:1.3:1.4	40.5

由表 2 可见,当化合物 II、NaOH 和环氧氯丙烷的配料比为 1:1.3:1.3 时,收率较高。从实验过程中也发现,配料比不够,原料转化不完全;配料比增大,同一底物间苯二酚单元上的两个酚羟基发生取代反应的概率增加。同时在该反应体系中存在着环氧氯丙烷和氢氧化钠发生副反应的趋势,故 NaOH 的比例不宜过大。另外,改变 NaOH 与环氧氯丙烷的比例也会使反应的收率明显降低(实验序号 6、7)。故选择化合物 II、NaOH 和环氧氯丙烷的配料比 1:1.3:1.3 较为合适。

2.2.3 反应温度对收率的影响

固定原料 II 10 mmol,同时选用化合物 II、NaOH 和环氧氯丙烷的配料比为 1:1.3:1.3,以 30 mL DMF 作溶剂,反应 6 h,考察反应温度对反应收率的影响,结果见表 3。

由表 3 可见,反应温度为 80 ℃时,反应收率较高;温度低时,反应较慢;温度高时,反应副产物明显增多。故选择反应温度为 80 ℃较为合适。

表 3 反应温度对收率的影响		
实验序号	反应温度/℃	收率/%
1	60	37.5
2	70	40.2
3	80	46.8
4	90	45.2
5	100	40.3

2.3 合成的 UV-400 结构表征

2.3.1 核磁共振氢谱及碳谱分析

对合成的 UV-400 进行<sup>1</sup>H NMR 分析,谱图如图 2 所示。 $\delta$  13.47 附近均三嗪结构中间苯二酚结构单元上—OH 的氢的化学位移, $\delta$  8.56、8.12、7.23、6.65、6.64、6.63、6.59、6.58、4.25、4.24、4.23、4.21、4.15、4.14、4.13、4.11、4.05、4.04、4.03、4.02、4.01、3.99、3.98、3.69、3.67、3.65、3.64、3.63、3.61、3.60、3.57、3.55、3.54、3.52、3.44、3.43、3.42、3.41、3.40、3.36、3.34、3.32、2.79、2.46、2.46、1.61、1.36、0.92、0.86、0.78、0.77。

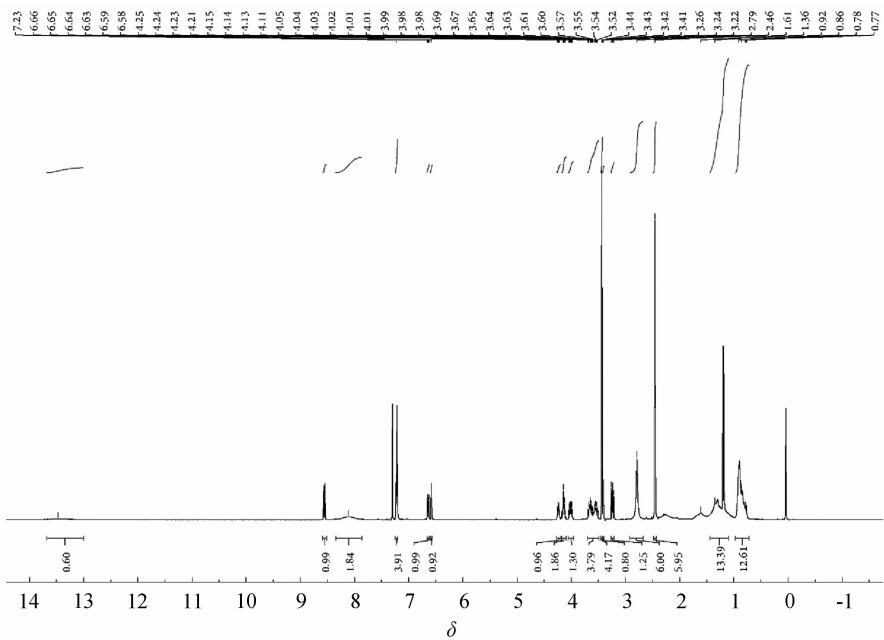


图 2 UV-400 <sup>1</sup>H NMR 谱图

对合成的 UV-400 进行<sup>13</sup>C NMR 分析,谱图如图 3 所示。 $\delta$  170.40、164.22 为均三嗪结构中—CN的碳的化学位移, $\delta$  141.72 为与酚羟基相连碳的化学位移, $\delta$  18.61、21.43 为均三嗪结构中间二甲苯结构单元的甲基碳的化学位移, $\delta$  60.00~71.00 为长链烷基碳的化学位移,部分碳峰响应值低,但基本与目标产物的<sup>13</sup>C NMR 特征吸收峰吻合。

2.3.2 红外分析

红外光谱仪对目标产物 UV-400 进行表征(KBr 压片,波长的扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次,取平均值),谱图如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,在 3421.68 cm<sup>-1</sup>位置,有宽而强的振动峰,该处为羟基的 O—H 伸缩振动吸收峰;在 2922.34 cm<sup>-1</sup>位置的强峰是甲基中 C—H

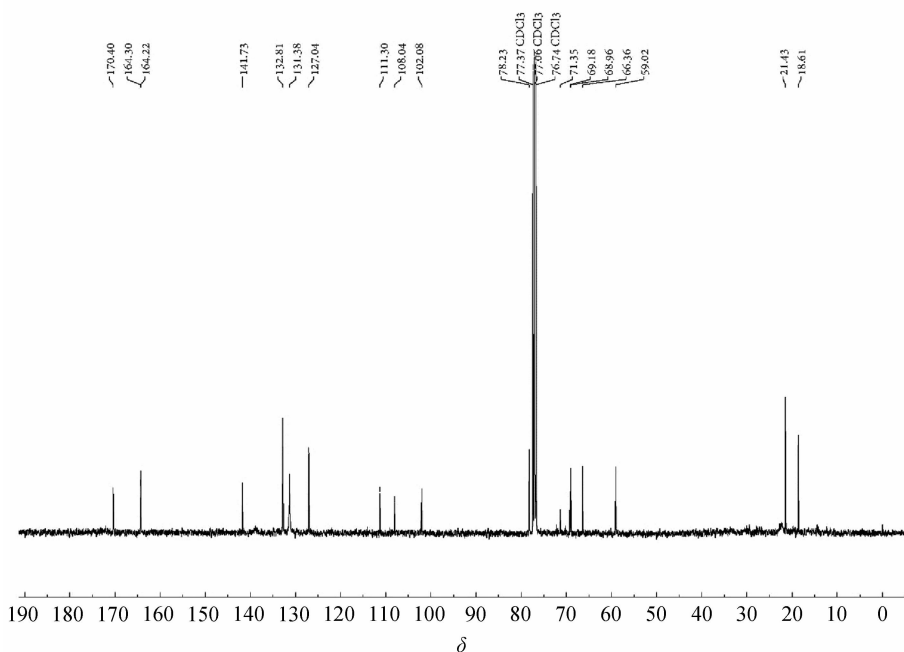
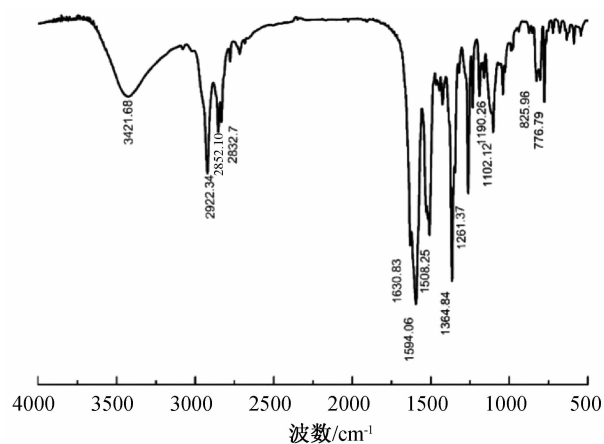
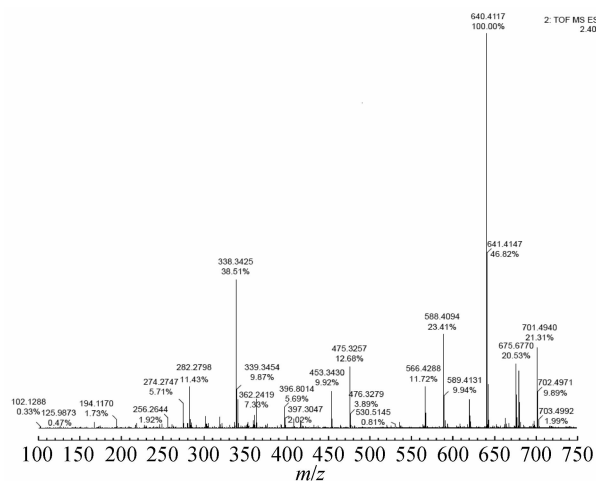
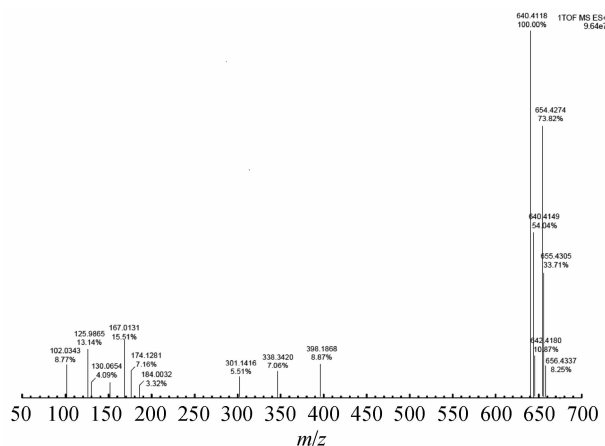
图 3 UV-400  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图

图 4 UV-400 IR 谱图

的振动引起的;在  $2852.10\text{ cm}^{-1}$  位置的强峰是亚甲基中 C—H 的振动引起的;在  $1630.83$ 、 $1594.06\text{ cm}^{-1}$  位置的吸收峰是苯环的骨架振动引起的;在  $1190.26\text{ cm}^{-1}$  位置的吸收峰为 C—O—C 伸缩振动特征吸收峰;在  $1364.84\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为甲基中 C—H 的对称变形引起的。以上结果与目标产物的特征吸收峰基本吻合。

### 2.3.3 质谱分析

对合成的 UV-400 进行质谱分析,谱图如图 5 和图 6 所示。其质子峰都以所预料的准分子离子峰  $[\text{M}+\text{H}]^+$  的形式出现,为 640.4116、654.4274,其理论计算值为 640.4109、654.4265,可判断 LC-MS 检测与目标化合物组分一致。

图 5 UV-400 组分  $\text{C}_{12}$  质谱图 6 UV-400 组分  $\text{C}_{13}$  质谱

## 2.4 UV-400 的紫外吸收测试

将所制备的 UV-400 进行紫外吸收测试,以二氯甲烷为溶剂,测试浓度为  $8.6 \times 10^{-5}$  mol/L,其紫外吸收谱图如图 7 所示。从图 7 可以看出,紫外光谱中有两个强的吸收峰,其中一个吸收强度较大的吸收波长为 289 nm,另外一个较大的吸收波长为 338 nm,并且在 250~380 nm 范围内对紫外线具有较强吸收,计算摩尔吸光系数得: $\lambda_{\max} = 289$  nm,  $\epsilon_{\max} = 29488$  L/(mol·cm);  $\lambda_{\max} = 338$  nm,  $\epsilon_{\max} = 15012$  L/(mol·cm),结果表明,合成的紫外吸收剂 UV-400 良好的紫外吸收性能。

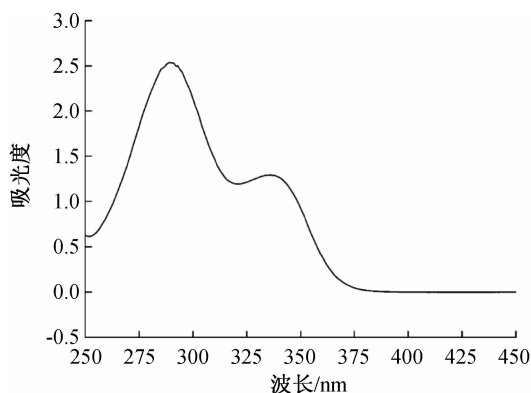


图 7 UV-400 紫外吸收谱图

## 3 结 论

本文合成了一种新型的均三嗪类紫外吸收剂 UV-400,并考察了关键中间体Ⅲ合成收率的影响因素,本文所得的主要研究结论如下:

a) 以三聚氯氰、间二甲苯、间苯二酚、环氧氯丙烷、 $C_{12-13}$  醇等原料经 4 步反应合成 UV-400,合成总收率为 32.7%。对关键中间体Ⅲ制备过程中的反应条件进行优化,得到的较优反应条件为:化合物Ⅱ、NaOH 和环氧氯丙烷的配料比 1:1.3:1.3,溶剂为 DMF,80 °C 反应 6 h。

b) 经测试得到的 UV-400 具有良好的紫外吸收性能, $\lambda_{\max} = 289$  nm,  $\epsilon_{\max} = 29488$  L/(mol·cm);  $\lambda_{\max} = 338$  nm,  $\epsilon_{\max} = 15012$  L/(mol·cm)。

c) UV-400 的 IR、 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、UV、LC-MS 数据与结构符合。

综上所述,本工艺合成的紫外吸收剂 UV-400 性能良好,操作简单,反应条件温和,分离容易(无需柱层析硅胶分离提纯),易于扩大生产,具有良好的应用前景。

## 参考文献:

- [1] 胡行俊. 紫外光与合成材料的光老化[J]. 合成材料老化与应用, 2006, 35(2): 10-13.
- [2] 李欢, 孟家光. 抗紫外线纺织品及其发展现状[J]. 纺织科技进展, 2009(4): 9-11.
- [3] 俞显芳, 曹毅, 闫凯, 等. 反应型紫外吸收剂对天丝的紫外线防护整理[J]. 染整技术, 2016, 38(3): 56-59.
- [4] 刘勇, 马威, 唐炳涛, 等. 棉织物抗紫外线整理研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 549-558.
- [5] 黄方千, 李强林, 杨东洁, 等. 有机紫外线吸收剂研究进展[J]. 印染, 2011, 37(20): 47-52.
- [6] 李朝辉, 胡志波, 李艳霞. 苯并三唑类紫外吸收剂及其检测方法研究进展[J]. 中国纤检, 2021(2): 70-73.
- [7] Yang K, Chen M C, Xu K, et al. Synthesis and application of UV absorber of benzotriazole compound containing a disulfide bond[J]. Fine Chemical, 2014, 31(8): 1005-1008.
- [8] 王会菊, 杨明红, 卞雪丽, 等. 花状氧化锌纳米纤维选择性固相微萃取食品包装材料中的 5 种苯并三唑类紫外线吸收剂[J]. 分析化学, 2021, 49(1): 113-120.
- [9] 宋璐, 陈彤彤, 闫思瑾, 等. 含苯并杂环骨架的硫酯类化合物的合成及其性能研究[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2021(5): 1-7.
- [10] Akhtar M S, Thombal R S, Tamargo R J I, et al. Eco-friendly organocatalyst and reagent-controlled selective construction of diverse and multifunctionalized 2-hydroxybenzophenone frameworks for potent UV-A/B filters by cascade benzannulation[J]. Green Chemistry, 2020, 22(14): 4523-4531.
- [11] 王海洋. 功能型紫外线吸收剂的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2019 (8): 257-258.
- [12] 沈华, 郭玉良, 殷志剑, 等. 三嗪类紫外线吸收剂的制备及应用性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2008, 34(4): 422-427.
- [13] Rahul G, Mushtaq P, Prachin K, et al. A process for the preparation of triazine UV absorbers: WO2020144094[P]. 2020-07-16.
- [14] Higuchi K, Aoki Y. Reactive UV absorber, making method, coating composition, and coated article: US20140295191[P]. 2014-03-31.
- [15] Chen K L, Xu C Y, Zhou J L, et al. Multifunctional fabric coatings with slow-releasing fragrance and UV resistant properties from ethyl cellulose/silica hybrid microcapsules[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 232: 115821.

- [16] Ito J, Serizawa M, Satou H, et al. Curable composition, laminate, and automobile headlamp lens; WO 2015152140[P]. 2015-10-08.
- [17] Nascimento T S, Braga E F, Gomes G C C, et al. Synthesis of natural 1-O-alkylglycerols: A study on the chemoselective opening of the epoxide ring by onium quaternary salts (N and P) and ionic liquids[J]. RSC Advance, 2020, 10(2): 1050-1054.
- [18] Pekins W. Antineoplastic ether liquid compounds with modification SN-3 carbon; WO2004062594[P]. 2004-07-29.
- [19] Abel I. New alkylpheny-halo triazines and process for their manufacture; GB884802[P]. 1958-12-24.
- [20] 古普塔 R B, 杰基拉 D J, 韦尼马达范 S, 等. 用路易斯酸和反应促进剂的组合制备三嗪的方法: CN200410056408. 7[P]. 2018-02-13.

(责任编辑:唐志荣)