

文章编号: 1001-3555(2008)03-0220-04

# 新型受阻胺光稳定剂 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯的合成

王娟<sup>1</sup>, 王玥<sup>2</sup>, 陈立功<sup>2\*</sup>, 李阳<sup>2</sup>, 闫喜龙<sup>2</sup>, 王东华<sup>1</sup>, 邓义<sup>1</sup>  
(1. 天津大学 药物科学与技术学院, 天津 300072; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 建立了受阻胺光稳定剂 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯的合成工艺. 以 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺、丙烯酸甲酯为原料, 经 Michael 加成, 生成的 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯再与十二醇进行酯交换反应制得. 并对所涉及的酯交换反应的工艺参数进行了优化. 实验结果表明, 四异丙基钛酸酯催化剂的催化效果最好; 在 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇的摩尔比为 1: 1.10, 四异丙基钛酸酯催化剂的用量为反应物总质量的 0.30%, 反应温度 180 °C, 反应时间 8 h 的条件下, 酯交换反应收率为 90.6%. 该工艺总收率为 86.3%. 目标产物及中间体的结构通过 MS 进行了表征.

**关键词:** 受阻胺; 光稳定剂; Michael 加成; 酯交换  
**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

受阻胺类光稳定剂是 20 世纪 70 年代末研制开发出的新型高效光稳定剂, 是一类具有空间位阻效应的有机胺类化合物, 因其具有分解氢过氧化物, 猝灭基发态氧, 捕获自由基, 且有效基团可循环再生功能, 其效果为传统稳定剂的数倍, 且与紫外线吸收剂和抗氧剂有良好的协同效应, 因此受到广泛的关注, 是近二、三十年来国内外研究最活跃的一类光稳定剂<sup>[1-6]</sup>.

酯交换反应是一类重要的催化反应<sup>[7-9]</sup>. 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯是一种新型的光稳定剂, 它的合成工艺目前还未见文献报道. 根据 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯的结构特征, 建立其合成工艺. 即以 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺、丙烯酸甲酯为原料, 经 Michael 加成, 生成的 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙

酸甲酯再与十二醇进行酯交换反应制得. 并对 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇的酯交换反应进行了研究, 讨论了不同催化剂、反应温度、反应时间、催化剂用量和原料比例对酯交换反应的影响, 得出最佳反应条件.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺、丙烯酸甲酯、甲醇、十二醇、四异丙基钛酸酯、氨基锂、氧化二辛基锡均为化学纯试剂.

### 1.2 合成路线及方法

3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯的合成路线如图 1 所示.

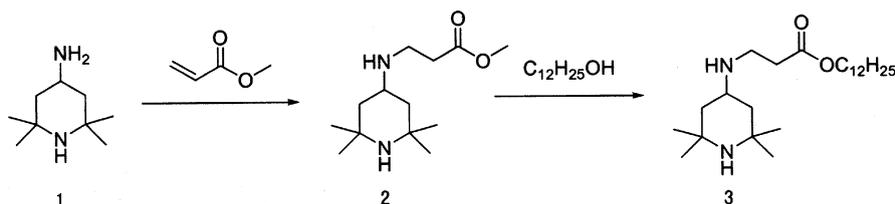


图 1 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of dodecyl 3-(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl-amino) propanoate

收稿日期: 2007-10-07; 修回日期: 2007-11-25.

作者简介: 王娟, 女, 生于 1978 年, 博士生. E-mail: lgchen@tju.edu.cn. \* 通信联系人.

1.2.1 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯(2)的合成 室温下向干燥的 250 mL 四口烧瓶中加入甲醇(50 mL)、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶胺(78.14 g, 0.50 mol), 搅拌均匀后, 向其中缓慢滴加丙烯酸甲酯(47.35 g, 0.55 mol), 缓慢升温至 40 °C 反应, 10 h 后反应基本结束(采用 GC 监测反应, 下同). 减压蒸去溶剂甲醇和过量的丙烯酸甲酯, 得到淡黄色油状物 115.48 g, 收率 95.3%, GC 含量为 98.5%. MS (ESI):  $m/z = 243.2 (M + H)^+$ , calcd: 242.20.

1.2.2 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯(3)的合成 向 100 mL 的四口瓶中加入(2) (24.24 g, 0.10 mol)、十二醇(20.50 g, 0.11 mol)和四异丙基钛酸酯(0.13 g, 原料总质量的 0.30%),  $N_2$  保护下升温至 180 °C, 反应过程中不断蒸出生成的甲醇, 8 h 后反应基本结束. 水洗, 收集有机相, 除水, 过滤得浅黄色液体产物, 即 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸十二酯 35.94 g,

表 1 催化剂种类对酯交换反应的影响

Table 1 Effect of catalyst types on transesterification

Catalyst	Time (h)	Temperature (°C)	Yield of product (%)
$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	8	180	90.6
$LiNH_2$	6	160	92.3
$(C_8H_{17})_2SnO$	12	180	82.6

Reaction conditions: methyl 3-(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl-amino) propanoate(2) 24.24g,  $w(\text{catalyst}) = 0.30\%$ ,  $n(2): n(\text{dodecyl alcohol}) = 1: 1.10$ .

的条件下, 氨基锂催化剂催化反应的产物收率为 92.3%. 与四异丙基钛酸酯和氧化二辛基锡相比, 氨基锂的催化活性高, 反应时间短, 反应温度低, 产物收率高, 但所得产物的颜色深, 且氨基锂本身不稳定, 危险性大, 后处理产生的废水污染大, 不适合工业化生产. 使用氧化二辛基锡催化剂催化的产物收率为 82.6%, 所得产物颜色浅, 但氧化二辛基锡催化剂的活性低, 反应时间长, 收率低. 采用四异丙基钛酸酯为催化剂, 产物收率为 90.6%, 反应时间 8 h, 所得产物颜色浅, 实验结果比较理想. 它是利用过渡金属 Ti 与羰基氧原子形成配位中间体, 从而增强了羰基 C 原子的正电性, 更利于十二醇羟基的进攻, 使得反应容易进行, 反应机理如图 2 所示. 综合比较, 以四异丙基钛酸酯为催化剂的效果最好, 因此选择四异丙基钛酸酯为酯交换反应的催化剂.

收率为 90.6%, GC 含量为 97.6%. MS (ESI):  $m/z = 397.4 (M + H)^+$ , calcd: 396.37.

### 1.3 产物的分析及表征

采用北京分析仪器公司 3420 型气相色谱仪对产物进行定量分析, 色谱柱为 OV101 型毛细管柱, FID 检测. 采用程序升温: 初始温度 80 °C, 保持 2 min, 以 20 °C/min 的速率升温至 280 °C, 保持 20 min, 进样器温度 280 °C, 检测器温度 280 °C. 以外标法进行定量. 产物的定性分析在英国 VG 公司 ZAB-HS 型质谱 (MS) 仪上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的选择

选取四异丙基钛酸酯、氨基锂、氧化二辛基锡 3 种不同类型的催化剂催化 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇进行酯交换反应, 考察不同催化剂对酯交换反应的影响, 实验结果见表 1. 由表 1 可见, 在反应时间 6 h、反应温度 160 °C

### 2.2 反应温度的影响

反应温度对酯交换反应的影响见表 2. 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇的酯交换反应为吸热反应, 升高反应温度有利于提高 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯的转化率和产物收率. 由表 2 可见, 产物收率随反应温度的升高而增加, 当温度升到 180 °C 后, 产物收率增加缓慢. 反应温度太高, 系统中的少量氧气会与原料发生副反应, 使产物颜色变深. 因此反应温度以 180 °C 为宜.

### 2.3 反应时间的影响

反应时间对酯交换反应的影响见表 3. 由表 3 可见, 反应收率随反应时间的延长而增加, 但 8 h 以后增加幅度减小, 因为酯交换反应为平衡反应, 反应后期反应物浓度降低而生成物浓度增加, 此时反应进行很慢, 已接近平衡. 如果继续延长反应时

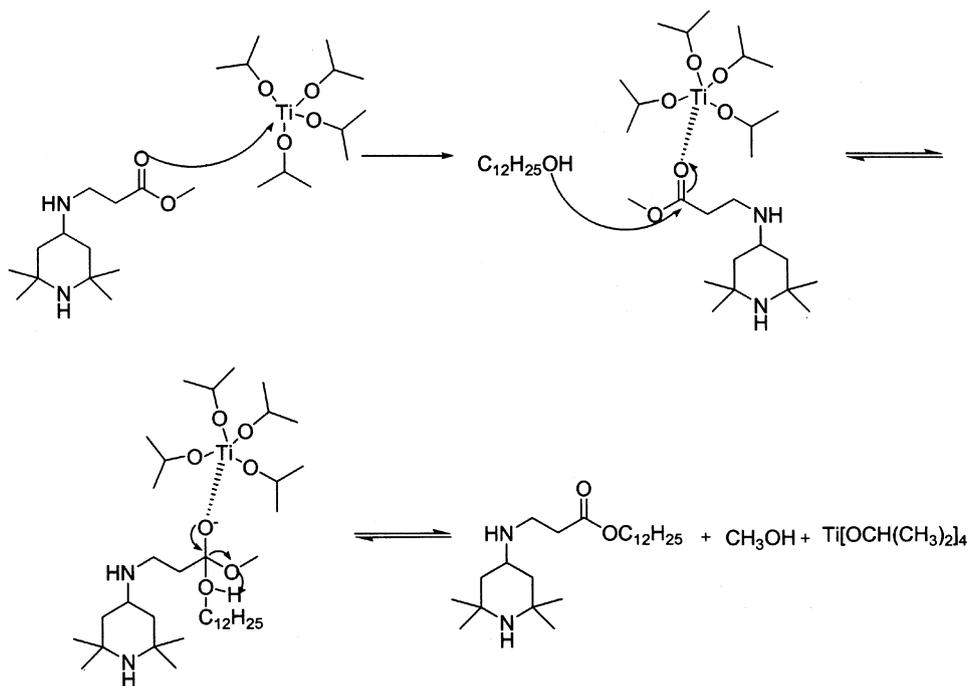


图2 酯交换反应机理

Fig. 2 The mechanism of transesterification

表2 反应温度对酯交换反应的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on transesterification

Temperature (°C)	Yield of product (%)
150	75.3
160	83.6
170	88.5
180	90.6
190	90.8

Reaction conditions: (2) 24.24 g,

w Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> = 0.30%,

n(2): n(dodecyl alcohol) = 1: 1.10, 8 h

表3 反应时间对酯交换反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on transesterification

Temperature (°C)	Yield of product (%)
6	80.3
7	86.5
8	90.6
9	90.8
10	91.1

Reaction conditions: (2) 24.24 g,

w Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> = 0.30%,

n(2): n(dodecyl alcohol) = 1: 1.10, 180 °C

间, 产物颜色会变深, 影响产品的质量. 综合考虑, 反应时间应控制在 8 h.

## 2.4 催化剂用量的影响

四异丙基钛酸酯催化剂用量对酯交换反应的影响见表4. 由表4可见, 随催化剂用量的增加, 产物

表4 催化剂用量对酯交换反应的影响

Table 4 Effect of catalyst dosage on transesterification

Catalyst mass fraction (%)	Yield of product (%)
0.10	81.0
0.20	86.2
0.30	90.6
0.40	90.6
0.50	90.8

Reaction conditions: (2) 24.24 g,

n(2): n(dodecyl alcohol) = 1: 1.10, 180 °C, 8 h

的收率增加, 当催化剂用量为原料总质量的0.30%时, 继续增加催化剂用量, 产物收率基本不变. 因此选择催化剂用量为原料总质量的0.30%.

## 2.5 原料配比的影响

原料比对酯交换反应的影响见表5. 由表5可见, 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇的摩尔比对产物收率影响很大, 增加十二醇的投料量, 可以促使反应向正方向进行, 提高产物收率. 当中间体(2)与十二醇的摩尔比为1: 1.10时, 产物收率达90.6%. 进一步增大十二醇的用量, 则不能使产物收率有明显改善, 结合生成

表5 原料配比对酯交换反应的影响  
Table 5 Effect of  $n(2): n(C_{12}H_{25}OH)$   
on transesterification

$n(2): n(C_{12}H_{25}OH)$	Yield of product (%)
1: 1.00	80.8
1: 1.05	85.7
1: 1.10	90.6
1: 1.15	90.7
1: 1.20	91.0

Reaction conditions: (2) 24.24 g,

w  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4 = 0.30\%$ , 180 °C, 8 h

本和经济效益等方面综合考虑,  $n(2): n(C_{12}H_{25}OH)$  为 1: 1.10 为宜。

### 3 结 论

**3.1** 四异丙基钛酸酯、氨基锂、氧化二辛基锡3种催化剂催化 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇的酯交换反应的结果表明, 以四异丙基钛酸酯为催化剂, 所得产物颜色浅, 产物收率高, 最适宜工业化生产。

**3.2** 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇进行酯交换反应的适宜条件为: 3-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-氨基)丙酸甲酯与十二醇的摩尔比 1: 1.10、四异丙基钛酸酯的用量 0.30% (质量分数, 以原料总质量计)、反应温度 180 °C、

反应时间 8 h, 在该反应条件下, 产物收率为 90.6%。

### 参考文献:

- [1] Heller H J, Blattmann H R. *Pure. Appl. Chem.* [J], 1973, **36**(1): 141 ~ 161
- [2] Yip R W, Siebrand W. *Chem. Phys. Lett.* [J], 1972, **13**(3): 209 ~ 212
- [3] Padron A J C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 1989, **49**(1): 1 ~ 39
- [4] Carlsson D J, Wiles D M. *A review, J. Radiat. Curing.* [J], 1975, **2**(4): 2 ~ 14
- [5] Denisov E T. *Polym. Degrad. Stab.* [J], 1991, **34**(3): 325 ~ 332
- [6] Chateaneuf J, Luszyk J, Ingold K V. *J. Org. Chem.* [J], 1988, **53**(8): 1 629 ~ 1 632
- [7] Han Hua-jun(韩华俊), Cheng Tong(陈彤), Yao Jie(姚洁), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(6): 496 ~ 499
- [8] Gu Zhong-hua(顾忠华), Luo Lai-tao(罗来涛), Cai Jian-xin(蔡建信), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(2): 131 ~ 135
- [9] Dong Ya-qin(董亚琴), Meng Chun(孟春), Shi Xian-ai(石贤爱), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 351 ~ 354

## Synthesis of a New Novel Light Stabilizer Dodecyl 3-(2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin-4-yl-Amino) Propanoate

WANG Juan<sup>1</sup>, WANG Yue<sup>2</sup>, CHEN Li-gong<sup>2\*</sup>, LI Yang<sup>2</sup>, YAN Xi-long<sup>2</sup>, WANG Dong-hua<sup>1</sup>, DENG Yi<sup>1</sup>  
(1. School of Pharmaceutical Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The synthetic technology of dodecyl 3-(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl-amino) propanoate, a polymeric hindered amines light stabilizer, was established in this thesis. Dodecyl 3-(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl-amino) propanoate was prepared from 3-(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amine and methyl acrylate through Michael addition, then the product of Michael addition and dodecyl alcohol through transesterification. Technology parameters involved in transesterification were optimized. Catalytic activity of tetraisopropyl orthotitanate was the best. Under optimal reaction conditions:  $n(\text{methyl 3-(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl-amino) propanoate}): n(\text{dodecyl alcohol})$  1: 1.10, mass fraction of tetraisopropyl orthotitanate to total reactants 0.30%, reaction temperature 180 °C and reaction time 8 h, the yield was 90.6%. The total yield was 86.3%. Structures of the title compound and intermediate were confirmed by MS.

**Key words:** Hindered amine; Light stabilizer; Michael addition; Transesterification