

摘 要

从高分子的合成、存放、热加工到最后制品的使用中均存在着氧化问题。防止高分子的氧化主要是通过加入抗氧剂来达到。随着加工温度的升高,传统的抗氧剂体系越来越无法满足抗氧化的要求,3-芳基苯并呋喃-2-酮化合物是一种新型的高效抗氧剂,和传统的抗氧剂一起使用组成新的复合型抗氧剂体系,用量少、抗氧效率高,是一种有前景的抗氧剂。

本文合成了3-芳基苯并呋喃-2-酮化合物,提供了多种抗氧剂。其合成过程如下:

(1) 中间体5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮的合成

采用乙醛酸溶液与2,4-二叔丁基苯酚反应,合成中间体5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮。对反应物料比、催化剂用量、反应(油浴)温度等反应条件进行了研究。在合成过程中,解决了反应物乙醛酸挂壁的问题,使酚的转化率达到或接近100%;用400MHz核磁共振仪对产物5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮进行表征,证明了是所要合成的产物;在小量的基础上,对反应进行了放大,结果稳定,和小量一致。可以作为下一步反应的反应物。

(2) 3-芳基苯并呋喃-2-酮的合成:

以酸化的蒙脱土作为催化剂,将得到中间体5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮分别和邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、甲苯、苯甲醚进行烷基化反应,得到一系列高效抗氧剂,用IR、¹H-NMR、MS表征了这些化合物的结构。根据实验,得到了反应活性顺序。

考察了中间体和邻二甲苯物料比、反应温度、催化剂用量、反应时间等反应条件对反应的影响,优化了反应条件;对酸化蒙脱土催化剂循环使用进行了探索;实验放大四倍,数据稳定,为工业放大提供了基础数据。

关键词: 3-芳基苯并呋喃-2-酮;合成;结构表征;抗氧剂

Synthesis and study of 3-arylbenzofuran-2-ones

Abstract

There were oxidation problems for polymers in stages of synthesis, storage, treatment and the use of products. Append antioxidants to polymer was the mostly efficient way to prevent oxidation process. 3-arylbenzofuran-2-ones was a new type of antioxidants for polymers.

A series of 3-arylbenzofuran-2-ones was synthesized using different aromatic reagents. There were two steps to get the antioxidants.

(1) Synthesis of intermediate 5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one

The reaction between aqueous glyoxylic acid aqueous and 2,4-di-tert-butylphenol resulted in the intermediate 5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one. Reaction conditions, such as ratio of reactants, reaction temperature (oil-bath temperature), quantity of catalyst etc. were studied. The problem that glyoxylic acid hung on the surface of the flask, which caused the inaccuracy of the ratio, was resolved, 2, 4-di-tert-butylphenol transformation reached c.100 per cent. 400MHz $^1\text{H-NMR}$ of the product was analyzed and it confirmed the result. The experiment scale was also expanded with stable result. So that, as starting material for next step, the intermediate is qualified.

(2) Synthesis of 3-arylbenzofuran-2-ones

The reaction between the intermediate and substituent benzene, such as o-xylene, m-xylene, p-xylene, toluene, anisole, resulted in the 3-arylbenzofuranones by Friedel-Crafts alkylation. A type of acid activated montmorillonite was used as cat. IR, $^1\text{H-NMR}$, MS of the products were analyzed. According to the experiments, the activity regular of substituent benzene was got.

Reaction between the intermediate and o-xylene was studied, such as ratio of reactants, oil-bath temperature, quantity of catalyst etc..The experiment scale was expanded with stable result, by which referent data was gathered for industry design.

Key Words: 3-arylbenzofuran-2-one; synthesis; structure confirmation; antioxidant

独创性说明

作者郑重声明：本硕士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名： 高林 日期： 2005.6.18

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位论文版权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

声 明

因涉及到技术秘密，在申报发明专利之前，保管此论文单位不得以任何方式泄密！

保密，在_10_年解密后适用本授权书

本学位论文属于

不保密☐。

（请在以上方框内打“√”）

作者签名：_____

导师签名：_____

_____2005_年_6_月_10_日

1 文献综述

1.1 聚合物的热氧老化机理及抗氧剂作用机理

从高分子的合成、存放、热加工到最后制品的使用中均存在着氧化问题。防止高分子的氧化主要是通过加入抗氧剂来达到。所谓抗氧剂(Antioxidant)是指那些能防止或延缓有机材料热氧老化的化合物。早在1870年, Bogge 首先用 β -萘胺和苯胺作为橡胶制品的抗降解剂(Antidegrader), 从而大大增加了橡胶的使用寿命。显然, 上述二个化合物是属于今天的芳胺抗氧剂。Moureon于1920年首先提出抗氧剂(Antioxidant)一词^[1], 次年, 抗氧剂即开始工业规模生产。

经过近 50 年研究, 高分子材料的氧化一般都认为是自由基的自氧化歧化链反应过程, 大气中的氧、光照, 环境温度升高、热应力、金属离子杂质及机械加工等将加速这种氧化反应, 统称为热氧老化^[1-5,7,9-12]。这些不同诱因引起的老化过程基本是相同的, 即非自由基反应与自由基反应相结合的链反应过程^[13,14]。如图 1.1 所示:

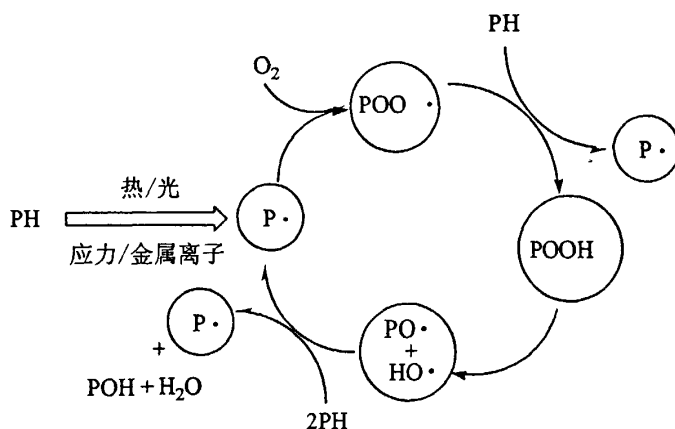


图 1.1 热氧老化的链反应过程

Figure 1.1 Process of the chain oxidation

根据作用不同可以将抗氧剂分为三类：

（1）主抗氧剂

主抗氧剂又称自由基捕捉剂，是抗氧剂中起主要作用的一类。它能捕捉在聚合物热氧化中生成的含氧自由基（ $\cdot\text{OH}$ ， $\text{RO}\cdot$ ， $\text{ROO}\cdot$ ）和碳自由基（但效果较差），从而中止或缓解热氧化的化合物。

（2）辅助抗氧剂

辅助抗氧剂又称氢过氧化物分解剂。它能够将热氧老化链反应中生成的聚合物氢过氧化物分解，使之生成失去活性的化合物而不是具有活性的自由基，从而中止或缓解热氧化的化合物。由于它与主抗氧剂常有协同效应，并只在与主抗氧剂并用时才能发挥最大效果，故统称辅助抗氧剂。

（3）碳自由基捕获剂

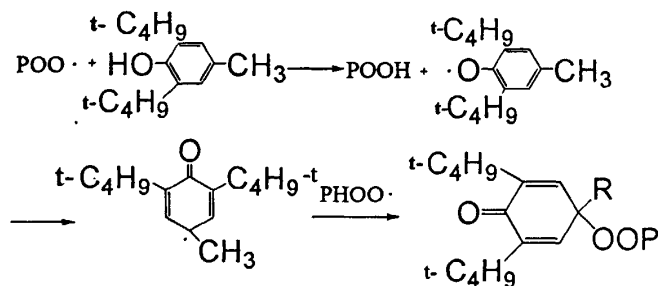
碳自由基（即烷基自由基）通常在热氧老化的链反应初期生成，在无氧及高温的情况下，也常常生成。随着工程塑料的用量日益增大，在高温下加工的场合也日益增多，从源头捕捉碳自由基阻止热氧化链反应的进行，这对抗氧剂提出了新的要求。这是近十年来发展的新型抗氧剂。

1.1.1 主抗氧剂

主抗氧剂可分为受阻酚及仲芳胺类。前一类主要用于塑料工业中，后一类多用于橡胶工业。胺类抗氧剂是历史最久、效果很好的游离基抑制剂。它们大多具有较好的抗氧化性能，但污染性较重。大多数胺类抗氧剂生成深色的氧化产物，在塑料工业中只限于电缆防护层、机械零部件等产品。由于多数颜色较深，或受热后会变色，毒性大，在塑料工业用的较少，从趋势看，仲芳胺类在橡胶工业中也将逐渐被酚类抗氧剂取代，受阻胺类化合物同时属于自由基捕捉剂，但习惯上仍将其归入光稳定剂。

塑料工业的主抗氧剂指的是受阻酚类抗氧剂。酚类抗氧剂抗氧化效能一般较胺类抗氧剂差，但具有不污染、不着色的特点，作为主抗氧剂大量用于塑料工业。分子量小的烷基化单酚抗氧化能力较弱，只用于不苛刻的加工和应用条件；分子量大的烷基化单酚和多酚有更高的抗氧化效率，用途广泛；硫代双酚的抗氧化性能类似于烷基化双酚，是无污染型抗氧剂，由于具有游离基抑制剂和过氧化物分解剂的双重功能，表现了较高的抗氧化效率，该类抗氧剂与炭黑、紫外线吸收剂有良好的协同效应而广泛应用于塑料工业；多元酚类的抗氧化性能与烷基化单酚相似或略高^[16]，缺点是有轻微的喷霜现象，常用于胶乳制品。

以 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚为例, 受阻酚捕捉自由基的机理如下:



稳定的化合物

在这里, 受阻酚作为使链反应中止的物质, 故这种机理称为链中止供体机理。

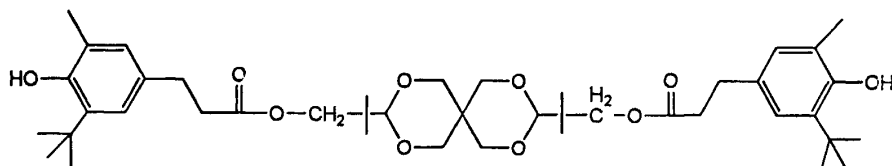
常用的受阻酚抗氧剂的类别与主要品种。

(1) 烷基化单酚类

单酚类的代表品种是 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚 (BHT) 与 β -(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸十八酯, 结构如表 1-1 所示, 酚-1, 酚-2。前者挥发性较大, 目前一般仅用于防止塑料加工时的抗热氧化; 后者则是塑料常用的抗氧剂之一, 不仅可抗热引起的老化, 还能抗热引起的老化。

(2) 烷基化多酚类

这类抗氧剂的分子内有两个或两个以上的受位阻的羟基, 且分子量较大。一般来说, 其抗氧剂效率、热稳定性及耐抽提性均较烷基化单酚好, 是聚合物中最常用的一类。代表作品是四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯, 2, 2'-亚甲基-双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚), 结构如表 1-1 中酚-3, 酚-4。最近开发的高效抗氧剂便是此类, 这是一种螺环类受阻酚, 分子结构式如下:

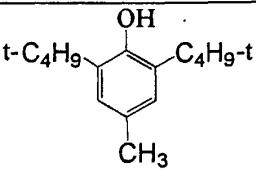
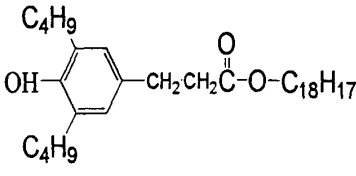
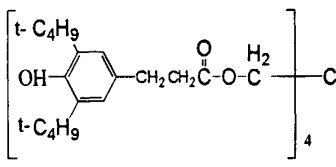
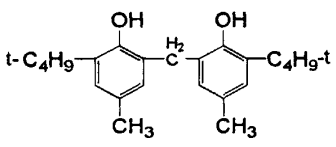
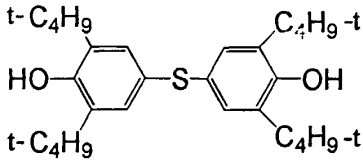
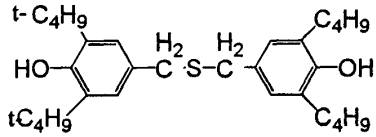


在多元烷基酚分子中常引入一些为连接各单受阻酚用的基团, 如, 三嗪基、三聚异氰酰基、苯甲酰基、磷酰基或酰胺基。这些基团的引入增大了分子量, 相应地改善了多元酚抗氧剂的一些性能, 如耐热性、耐抽提性、相容性, 并扩大了适用树脂范围。

(3) 含硫烷基双酚类: 由于这类抗氧剂能同时起自由基捕捉和氢过氧化物分解的作用, 故效果较好, 但不能与受阻胺并用。代表品种 4, 4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基)和硫代双(3, 5-二叔丁基-4-苄基)硫醚, 结构如表 1.1 所示的硫酚-1 和硫酚-2。

表 1.1 主抗氧化剂

Table 1.1 The main antioxidants

分 类	化学名称	主要商品名称	化学结构式	熔点 ℃
酚-1	2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚	抗氧化剂 2, 6, 4 BHT		68-70
酚-2	β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八酯	Irganox 1076 KY-7920 LK-76		50-55
酚-3	四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯	Irganox 1010 KY-7901 LK-10		119-123
酚-4	2, 2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	抗氧化剂 2246 Cyanox2246 BKF		125-133
硫酚-1	4, 4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基)	抗氧化剂 736 抗氧化剂 TBM6		127
硫酚-2	硫代双(3, 5-二叔丁基-4-苯基)硫醚	甲叉 4426-S		141-143

1.1.2 辅助抗氧剂

为使塑料制品保持最佳的色泽和耐候性，常使用高剂量的辅助抗氧剂，这是由于它可以跟酚类抗氧剂在捕捉自由基以后产生的高色度转变产物醌类反应，降低制品的色变^[16]；辅助抗氧剂具有一定的光稳定作用，可减少光稳定剂用量，降低成本。辅助抗氧剂同时具备的上述多种功能，以及与酚类抗氧剂的显著协同作用。

辅助抗氧剂即氢过氧化物分解剂。它的作用主要有：

- a. 分解聚合物的氢过氧化物，中断或减弱聚合物热氧化过程
- b. 由于与主抗氧剂有协同效应，可以减少主抗氧剂的用量，用较廉价的副主抗氧剂来代替部分主抗氧剂，可以降低成本。

根据分子结构，可以将其分为有机硫化物及亚磷酸酯两大类。

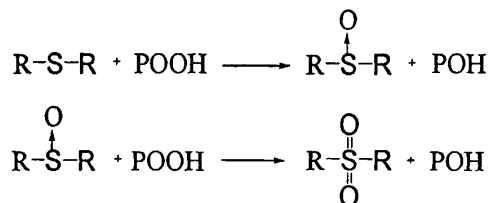
(1) 有机硫化物

硫酯类抗氧剂是一个不太引人注目的领域，至今主要产品仍是硫代二丙酸酯(DLTDP、DSTDP)^[17]。这主要是由于这类化合物具有轻微的气味，其加工稳定性低于亚磷酸酯，它与常用的受阻胺光稳定剂具有相抗作用，易发生反应变色。

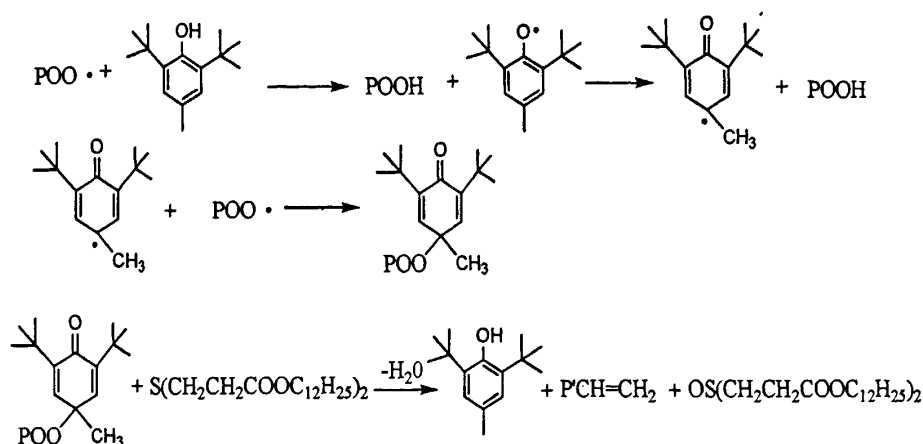
值得一提的是，Atochem化学公司新开发的一种牌号为Anoxsyn 442硫醚抗氧剂，据称具有较好的稳定性，价格是亚磷酸酯的一半。

有机硫化物的通式为RSR（R代表烷基化合物），是传统上常用的一类辅助抗氧剂。代表品种为硫代二丙酸二月桂酯（抗氧剂DLTP）及硫代二丙酸二硬脂酸酯（抗氧剂DSTP）。参见表1-2硫醚-1与硫醚-2。

①分解氢过氧化物的机理：有机硫化物能还原氢过氧化物使之变成醇。



②与受阻酚协同作用的机理：有机硫化物能使主抗氧剂分子在捕获了含氧自由基后再生。比如，当主抗氧剂2, 6, 4与辅助抗氧剂DLTP并用时，抗氧剂2, 6, 4在捕获自由基后从DLTP处得到氢原子，从而恢复原态。



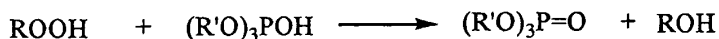
在与主抗氧化剂并用时，一个硫化物分子能捕捉 20 个氧自由基。

(2) 亚磷酸酯类

在受阻胺取代了大部分的紫外线吸收剂作为光稳定剂后，由于有机硫化物与它有对抗作用，因此亚磷酸酯已成为目前用量最大的辅助抗氧化剂。高分子量的亚磷酸酯具有良好的热稳定性和相容性，广泛用于高聚物材料的抗氧化剂。这类品种的特点是增加加工稳定性和抑制污染。部分品种如抗氧化剂 168 与酚类抗氧化剂配合使用，具有良好的协同效应。代表品种有亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯及季戊四醇双亚磷酸二(2, 4-二叔丁基苯基)酯^[18]。参见表 1-2 辅助抗氧化剂亚磷-1 和亚磷-2。

亚磷酸酯的作用与含硫化合物相似

- ① 分解氢过氧化物。亚磷酸酯能还原聚合物氢过氧化物为醇，自身则被氧化成为磷酸酯，以二烷基磷酸酯为例，它与氢过氧化物可按下式进行：



(上式中 R 代表聚合物基，R' 代表亚磷酸酯中的烷基) 每个亚磷酸酯分子只能分解一个聚合物氢过氧化物分子。

- ② 与受阻酚的协同作用的机理。亚磷酸酯因为与有机硫化物一样为氢原子供给体，同样能使主抗氧化剂在捕获自由基后从其上获得氢原子而再生。

Table 1.2 The auxiliary antioxidants

分类号	化学名称	主要商品名称	化学结构式 (分子量)	熔点 ℃
硫醚-1	硫代二丙	抗氧剂 DLTP Irganox PS	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{S} \end{array}$	39-40
	酸二月桂酯	800 Sumilizer TPL	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{S} \end{array}$ (M=514.9)	
硫醚-2	硫代二丙	抗氧剂 DSTP Irganox PS	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{S} \end{array}$	65-67.5
	酸二硬脂酸酯	802 Sumilizer TPS	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{S} \end{array}$ (M=682)	
亚磷-1	亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯	Irgafos 168 PL-10 LK-68	$\left[\begin{array}{c} \text{t-C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{t-C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O} \end{array} \right]_3\text{P}$ (M=646)	182-186
亚磷-2	季戊四醇	Ultrinox 626		165
	双亚磷酸二(2, 4-二叔丁基苯基)酯	PL-34	$\text{t-C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{P}(\text{O})_2\text{O}-\text{P}(\text{O})_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_4\text{H}_9-\text{t}$	

经典理论认为, 聚合物在氧气氛下的氧化降解是以过氧自由基为中心进行的, 聚合物断键形成的碳自由基存活寿命很短, 不足以构成对聚合物降解的直接危害。在这种思想的支配下, 聚合物的抗氧稳定化核心集中在捕获过氧自由基和有效分解氢过氧化物方面, 受阻酚等主抗氧剂和硫代酯、亚磷酸酯等辅助抗氧剂正是为此而开发和应用的。传统抗氧

剂体系是以受阻酚和亚磷酸酯二元组分协同而成, 应用到高分子材料中, 解决了绝大部分热氧老化问题。

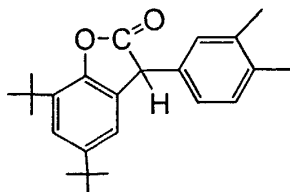
然而, 随着聚合物加工温度的提高, 传统的抗氧稳定体系已很难适应聚合物的耐热氧稳定化要求。20 世纪80年代以来, 人们将提高抗热氧稳定效果的目光投向捕获碳自由基^[19], 其目的方面抑制无氧或缺氧状态下由于碳自由基的存在可能出现的断键、交联等纯热老化现象, 起到抗热老化的作用; 另一方面减少随后产生的过氧自由基数量, 可以使热氧老化终止在萌芽状态, 从根本上减轻主、辅抗氧剂的负担, 与主抗氧剂协同作用效果更好^[20,21]。这种新型抗氧剂发展很快, 被称为“革命性的聚烯烃加工助剂”^[22,23]。

应该说, 捕获碳自由基的理论是对传统抗氧稳定理论的重大突破, 目前已有相应的碳自由基捕获剂付诸实用。其中, 最具代表性的结构包括苯并呋喃酮化合物^[24]和双酚单丙烯酸酯化合物^[25]。

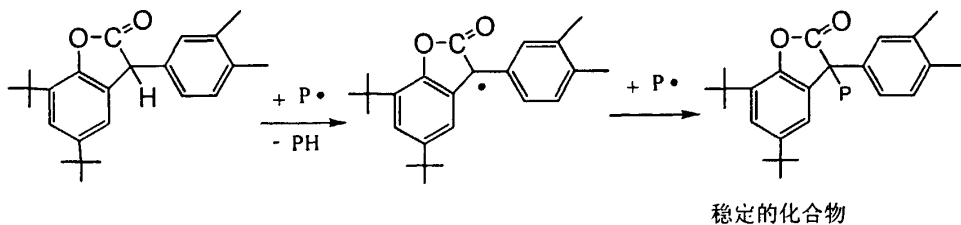
碳自由基捕获剂按化学结构主要分为苯并呋喃酮类、双酚单丙烯酸酯类、羟胺类及叔胺氮氧化物四类。

(1) 苯并呋喃酮类

苯并呋喃酮类代表品种结构式如下:



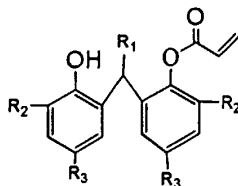
和碳自由基发生如下反应:



传统抗氧剂二元体系也有缺点, 随着加工温度提高以及使用范围的扩大, 需要大大增加稳定剂的浓度。苯并呋喃酮类化合物和受阻酚主抗氧剂及亚磷酸酯类辅助抗氧剂一起使用, 组成三元稳定体系, 大大降低了受阻酚主抗氧剂及亚磷酸酯类辅助抗氧剂的用量^[26]。

(2) 双酚单丙烯酸酯类

双酚单丙烯酸酯类结构式如下:



式中 R1 为 H, C1-11 的烷基, 苯基

R2 为 C1-9 的烷基, 环烷基, 苯基等

R3 为 C1-9 的烷基, 环烷基等

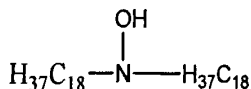
丙烯酰基上的双键和羟基是活性基团, 羰基氧和羟基氢之间的分子内氢键为该化合物双官能团稳定机理奠定基础; R1、R2、R3 对稳定作用的发挥和抑制聚合物的氧化变色行为有直接影响^[27]。

双酚单丙烯酸酯中的丙烯酰基上的双键能够捕捉烷基自由基, 使之以共轭的方式结合到双键上, 形成烯醇类自由基, 而分子内的氢键又使这种自由基发生氢转移, 最终生成稳定的酰氧自由基^[28, 29]。此稳定过程归功于双酚单丙烯酸酯中的两个特效官能团, 故被日本学者称为双官能团稳定机理^[30]。住友化学工业公司已经通过实验验证了机理的可靠性^[31]。

双酚单丙烯酸酯类抗氧化剂起初用于防止无氧或缺氧状态下, 丁二烯类橡胶耐热加工; 它与传统的受阻酚和亚磷酸酯并用^[32], 组成聚烯烃的热氧稳定体系, 可使聚丙烯在 340℃ 的纺丝温度下, 纺丝速度提高一倍左右; 与硫醚类辅助抗氧化剂能够显著提高丁二烯类粘合剂的抗蠕变性抑制丁二烯类或丙烯酸类热熔粘合剂的热老化。

(3) 羟胺类

抗氧化剂的专用化与高效化, 在一些色泽要求苛刻的场合出现了无酚稳定化的倾向, 如汽巴精化公司最近开发的二烷基羟胺类无酚抗氧化剂。羟胺类碳自由基捕获剂是一种兼备部或含氧自由基、碳自由基和分解氢过氧化物功能的多功能抗氧化剂, 是无酚抗氧化体系的主要成分



(4) 叔胺氮氧化物

叔胺氮氧化物作为碳自由基捕获剂, 据报道它具有与羟胺类碳自由基捕获剂类似的功能和作用, 加入无酚抗氧化体系, 可使聚合物在高温小熔融加工。由于价廉、高效, 是极有发展前景的产品。

1.2 塑料、橡胶等聚合物中抗氧剂的作用

所有有机材料均有大气氧化问题，防止大气氧化，对许多常用的材料如塑料、橡胶、纤维、润滑油和石油制品是非常重要的。防止有机物氧化的方法很多，其中加入抗氧剂则是最有效的方法，也是最方便的方法。因为这种加入，不须改变现有的生产工艺，同时已有许多有效的抗氧剂可供选用^[19]。

在高分子材料中，抗氧剂的加入量一般在 0.1%~3% (塑料，纤维约 0.1%，橡胶 3%)。应指出，主抗氧剂和辅助抗氧剂的并用是最有效的防止高分子热氧老化的体系，受阻酚和氢过氧化物分解剂组合是最常用的体系，它具有协同作用，无毒、高效、不产生颜色污染的特点。大部分合成抗氧剂均用于防止高分子的热氧老化。较高分子量的抗氧剂为 Irganox 1010、Irganox 1076、Irganox 1098、Irganox 1330、Irganox 3114 等的应用已几乎解决了高分子热氧化稳定化的问题。例如，聚丙烯是不耐热氧老化的高分子之一，无抗氧剂存在时，其室温下安全寿命仅为一年，加入 0.1%~0.2% 的 Irganox 1010 后，聚丙烯制品如水桶和丙纶衣着，其室内使用寿命已达 10 年。将 Irganox 1425 (酚类) 和亚磷酸酯 (Weston 618) 并用，由于产生强烈的协同作用，使聚丙烯薄膜寿命由 250h 增加到 1000h。邻羟基苯酮的紫外光吸收剂和亚磷酸酯并用，也产生协同作用，可使聚乙烯光老化寿命从 400h 提高到 8500h。

1.3 抗氧剂的开发动态

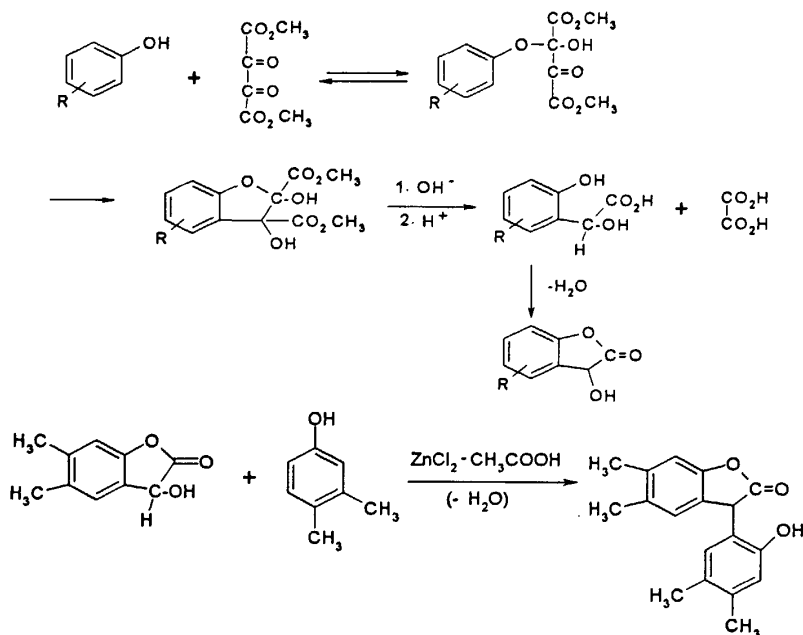
塑料工业的发展为塑料抗氧剂的发展提供了广阔的市场。国内塑料抗氧剂的需求量将随着塑料工业的发展而稳步增长。近年来，塑料抗氧剂发展出现了新的趋势，对产品性能提出了更高的要求，即：无毒或低毒，对人身安全及对环境无害；抗氧效率高而快；使用方便，易于计量；不污染产品，以制取白色或浅色的最终产品；分子量大，挥发性低，耐析出性好。具有较好的耐久性，并与高聚物有很好的相容性；产品无尘化、颗粒化、最好是液状。

为了增加抗氧剂的效率，多功能抗氧剂和反应型抗氧剂将迅速发展；为了人类健康和环境安全，近期将会加快研究模拟生物合成方法合成天然抗氧剂；而无毒的高分子抗氧剂将被发展成为高分子工业、食品工业应用的抗氧剂。专用型抗氧剂、多功能抗氧剂和复配型抗氧剂的需求日益增加。

1.4 3-芳基苯并呋喃-2-酮化合物的合成

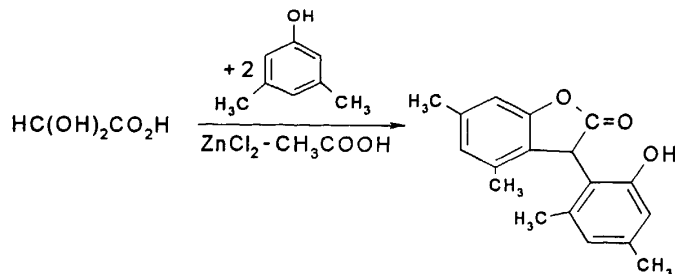
3-芳基苯并呋喃-2-酮化合物是一种新型的高效抗氧化剂，归于碳自由基捕捉剂，和传统的抗氧化剂一起使用组成新的复合型抗氧化剂体系，用量少、抗氧化效率高，是一种有前景的抗氧化剂。

1979年，J. Morvan 首次合成了苯并呋喃酮^[33]类化合物。其反应过程如图所示：



应用多种酚类化合物，比如，2, 3-二甲基苯酚、2, 4-二甲基苯酚、2, 5-二甲基苯酚、3, 4-二甲基苯酚、3, 5-二甲基苯酚，合成了一系列的该类化合物，并对这类反应历程进行了深入的讨论。可以通过中间体同二甲苯反应，获得一些列化合物。

J. Morvan 也提到可以用乙醛酸一水合物与两分子的取代苯酚进行反应的方法合成苯并呋喃酮类化合物：



经过多年研究，现在 3-芳基取代苯并呋喃酮类化合物的合成通常用以下几种方法：

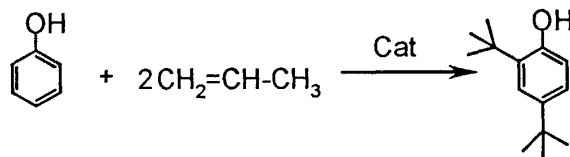
(1) 以苦杏仁酸和 2, 4-二叔丁基苯酚为原料^[34], 经酯化缩合合成 5, 7-二叔丁基-3-氢-3-苯基苯并呋喃-2-酮。

(2) 乙醛酸溶液与 2, 4-二叔丁基苯酚发生羟烷基化酯化, 在催化剂作用下和二甲苯反应, 使用不同的取代苯, 得到一系列苯并呋喃-2-酮类化合物^[35]。

(3) 过渡金属络合物催化羰基化^[36]合成。Michael Tinkl, Grenzach Wyhlen 等应用过渡金属络合物催化羰基化合成了 5,7-二叔丁基-3-(3,4-二甲苯基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮。

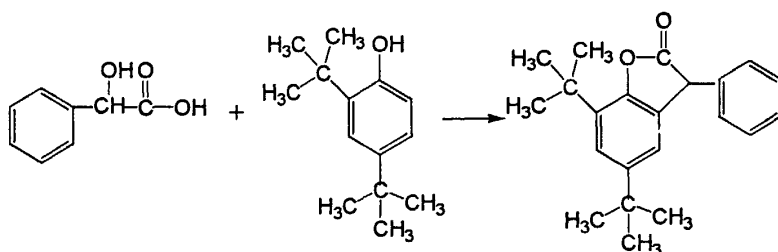
1. 4. 1 以苦杏仁酸和 2, 4-二叔丁基苯酚为原料

2, 4-二叔丁基苯酚是生产塑料抗氧剂 168、626 等的重要原料, 其合成方法多采用苯酚与异丁烯的烷基化反应。从反应工艺来看, 多使用无机酸、活性白土或强酸性阳离子交换树脂为催化剂。

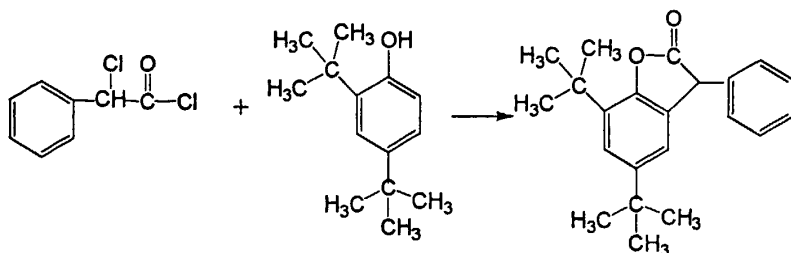


苦杏仁酸在医药、染料等领域有很广泛的应用, 它的合成主要有以下方法: 以苯甲醛为原料, 通过氰基对醛基亲核加成, 然后酸性水解; 以苯乙酮为原料, 将酮甲基二氯化后, 再碱性水解, 酸化得苦杏仁酸; 以苯甲醛为原料, 经相转移催化的卡宾制取相应的苦杏仁酸; 以乙醛酸与苯或取代苯为原料合成苦杏仁酸及其衍生物; 以空气氧化苯基乙酸或取代苯基乙酸来合成相应的苦杏仁酸衍生物。

苦杏仁酸和 2, 4-二叔丁基苯酚为原料反应过程如下:



反应过程要不断除水, 在较高的温度下减压反应, 反应时间长, 产率为 50% 左右。使用 Mandelic acid 的衍生物 α -氯苯乙酰氯合成^[37]

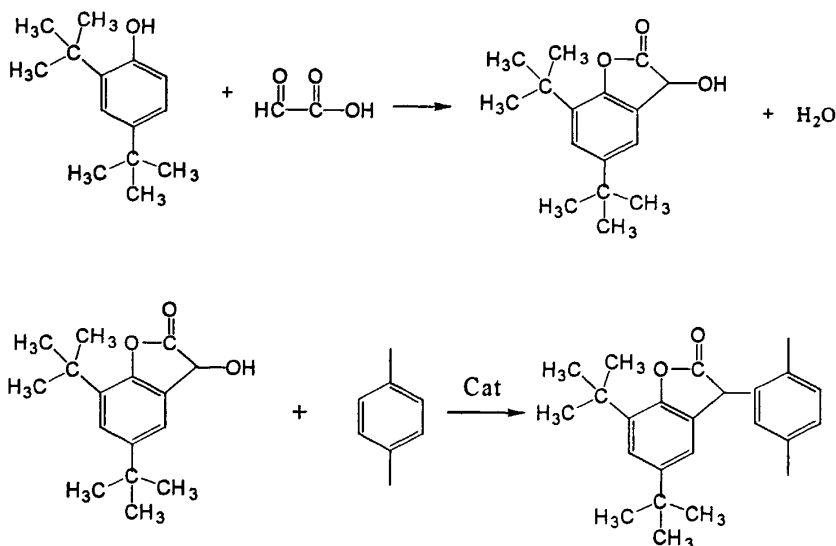


这种方法提高了产物的产率，但是由于用到的苦杏仁酸已知的合成方法都很复杂，产率不高，对苦杏仁酸的苯环进行修饰，要一系列该类化合物变得困难，限制了这种方法的应用。

1.4.2 乙醛酸溶液与 2,4-二叔丁基苯酚加成酯化

乙醛酸溶液与 2,4-二叔丁基苯酚加成酯化之后，在催化剂作用下不同的取代苯反应，得到一系列苯并呋喃-2-酮类化合物。

乙醛酸是最简单的醛基酸，常用于合成抗生素中间体 D-(-)-对羟基苯甘氨酸、也被用于香料如香兰素、乙基香兰素以及尿囊素的生产。它的合成通常采用草酸电解、乙二醛电解等方法，经常以水溶液的形式储存。乙醛酸是双官能团化合物，由于醛基所连的基团为羧基，极性很强，醛基在水中水合，以双羟基的形式存在。反应过程如下：

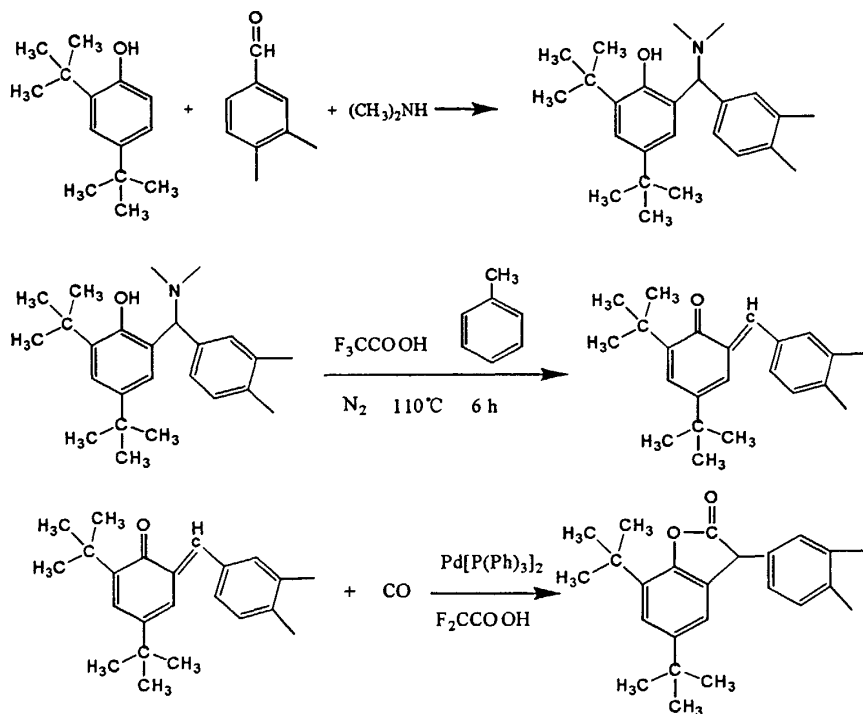


原料乙醛酸的成本高，能否有效地降低乙醛酸的生产成本，成为该法能否被广泛应用的关键。鉴于乙醛酸广泛的应用前景，降低乙醛酸成本这方面，也有人在做积极探索。

使用该方法合成了苯并呋喃酮类化合物, 产率为 70% 左右。这种方法, 在反应条件、操作及后处理上都比以前诸法有了较大改善, 显示出很好的应用前景。不过, 要得到取代的苯并呋喃-2-酮的衍生物, 需要用到苯——一种致癌的物质, 尽管这里用到的是二甲苯。

1.4.3 过渡金属络合物催化羰基化合成

Michael Tinkl, Grenzach Wyhlen 等应用过渡金属络合物催化羰基化这种方法^[38]合成了 5, 7-二叔丁基-3-(3, 4-二甲苯基)-3-氢-苯并呋喃-2-酮, 反应过程如图所示:



该过程分成三步利用过渡金属有机络合物催化剂合成五元环, 尽量减少有害物质, 并且使用一系列催化剂对合成进行了研究, 产率较高 85-90%。但是步骤偏多, 时间较长。许多催化剂的研究与应用还在初始阶段, 需要进一步的探索。

1.4.4 本论文采用的方法

本论文采用乙醛酸溶液与 2, 4-二叔丁基苯酚发生羟烷基化酯化, 在催化剂作用下和不同的取代苯反应, 得到一系列苯并呋喃-2-酮类抗氧化剂。

采用这种方法原料乙醛酸溶液与 2, 4-二叔丁基苯酚都已经工业生产, 容易得到, 反应产率较高; 反应过程易于控制, 反应条件要求不很高; 生成的中间体可以和芳香族化合物发生反应, 得到一系列的抗氧化剂, 从而为优选最佳抗氧化剂提供了多种选择。

2 实验部分

2.1 试剂及药品

实验使用的药品及试剂列于表 2.1

表 2.1 试剂及药品

Table 2.1 Reagents used in the experiment		
药品	规格	产地厂家
2, 4-二叔丁基苯酚	工业纯 (99.6%)	营口风光精细化工厂
对甲苯磺酸	分析纯	北京西中化工厂
无水硫酸镁	分析纯	天津市博迪化工有限公司
无水氯化锌	分析纯	天津市博迪化工有限公司
碘	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
薄层层析硅胶 GF254		青岛麦克硅胶干燥有限公司
固体酸催化剂 Fulcat 22B		Rockwood Additives Limited
羧甲基纤维素钠	分析纯	沈阳市新西试剂厂
乙醛酸溶液	工业纯 40% (wt%)	天津市大沽化工有限责任公司
1, 2-二氯乙烷	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
正己烷	分析纯	天津市津沽工商实业公司
邻二甲苯	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
间二甲苯	分析纯	上海化学试剂采购供应站
对二甲苯	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
苯	分析纯	沈阳市试剂五厂
甲苯	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
甲醇	分析纯	天津市津沽工商实业公司
乙酸乙酯	分析纯	天津市津沽工商实业公司
乙酸	分析纯	大连化玻批发站经销
二氯甲烷	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
三氟化硼乙醚溶液	分析纯 (46.8-47.8%)	北京长阳化工厂
无水三氯化铝	分析纯	广东汕头市西陇化工厂

2.2 分析仪器

高效液相色谱 (HPLC): HP1100, 美国惠普

核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$ 400MHz) 仪: Varian INOVA 400, 美国 Varian 公司

气相色谱-质谱联用仪: HP 6890GC/5973MS, 美国惠普公司

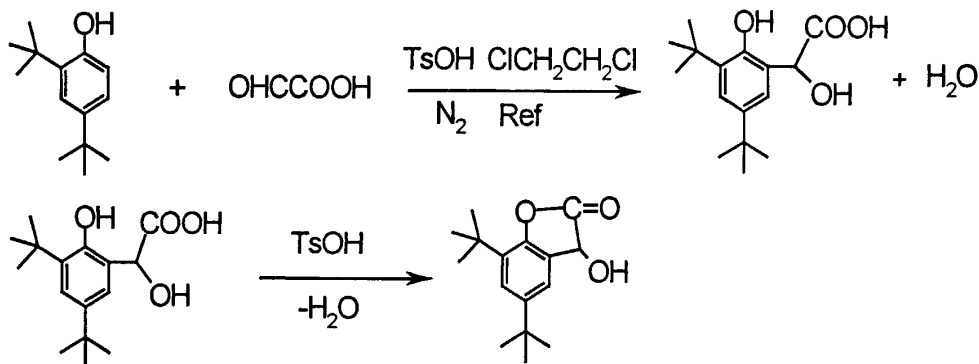
紫外分析 (UR) 仪: ZF-I 型三用紫外分析仪, 上海顾村电光仪器厂

红外分析仪 (IR): Nicolet360, 美国

2.3 实验操作

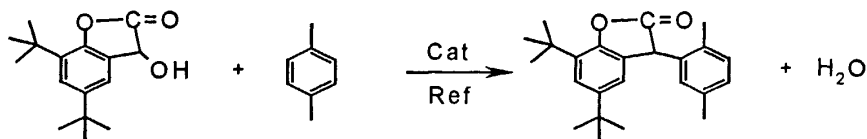
2.3.1 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮的合成

2,4-二叔丁基苯酚(DBP)与乙醛酸发生羟烷基化,然后发生酯化。不断分出体系生成的水,使反应进行到底。反应过程如下:



具体操作如下:在带有机机械搅拌、液封、分水器 and 氮气保护的 100mL 三口烧瓶内加入 20.8g (0.1mol) 的 2,4-二叔丁基苯酚 (DTBP), 一定量的 40% 乙醛酸溶液、催化剂对甲苯磺酸, 溶剂 1,2-二氯乙烷, 油浴升温至回流分水温度, 用薄层色谱跟踪 (展开剂: 二氯甲烷: 正己烷=4:1) 反应, 确定反应终点 (反应温度达到 86-87℃)。减压蒸出二氯乙烷, 加入一定量的正己烷, 冷却后用水洗涤三次, 洗至中性。用分液漏斗分出上层有机相, 水溶液用正己烷萃取二次, 合并有机相, 加入无水硫酸镁干燥后蒸出正己烷, 得到产物。产物经 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定, 纯度经液相鉴定。

2.3.2 3-(2,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的合成



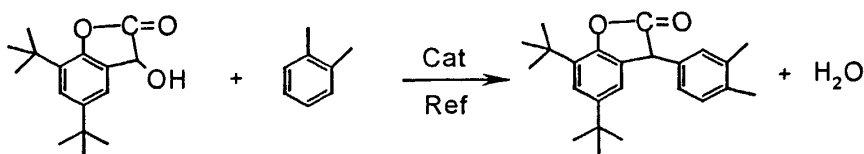
(1) 用固体酸催化

在带有机机械搅拌、液封、分水器 and 氮气保护的 100mL 三口烧瓶内加入上一步得到的 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮 13.1g(0.052mol), 加入一定量的对二甲苯、固体酸催化剂, 搅拌均匀后, 加热至回流分水温度。当中间体转化不再增加, 反应结束。将反应液温度冷却至 100℃时, 热过滤除去固体酸催化剂, 并用少量对二甲苯洗涤催化剂至滤液无色。在 0.098Mpa (70-80℃) 下蒸去对二甲苯, 得到红黄色粘稠产物。在沸腾状态下滴入一定量甲醇后, 继续搅拌 1h, 慢慢冷却使晶体析出, 在室温继续搅拌 2h, 然后冰水浴冷却 1h, 抽滤, 得到产物。测定熔点、核磁谱、质谱。

(2) 用三氟化硼乙醚催化

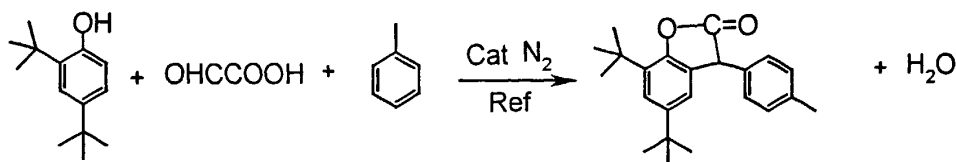
向 100mL 三口烧瓶中加入 7.3mL 三氟化硼乙醚溶液, 将 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮溶解到 25 对二甲苯内, 在半小时内滴加到三氟化硼乙醚溶液内, 反应液变成红色。滴加完毕, 保持 35℃继续搅拌 1h。然后升温至 70℃, 搅拌 2h。反应结束后冷却, 小心加入 50mL 水, 加入浓盐酸酸化, 加入 20mL 乙醚萃取。分出有机相, 用水洗至中性, 用硫酸镁干燥。蒸出溶剂, 用 30mL 乙醇重结晶, 得到白色产物, 测定熔点, 核磁谱, 用气-质联相对分子质量。

2.3.3 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的合成



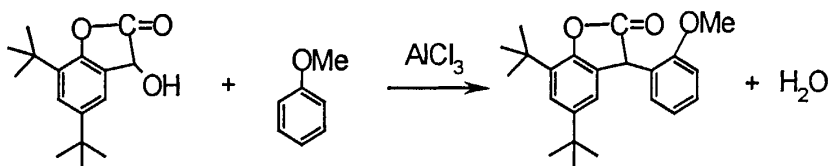
操作过程参见 2.3.2.中 (1), 将反应物换成邻二甲苯。

2.3.4 3-(4-甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的合成



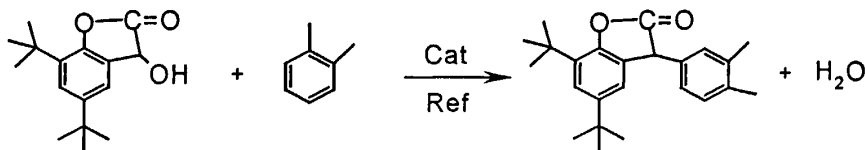
在有机机械搅拌、液封、分水器和氮气保护的 100mL 三口烧瓶内加入 20.8g (0.1mol) 的 2, 4-二叔丁基苯酚, 一定量的 40%乙醛酸溶液, 固体酸催化剂, 甲苯, 回流分水一段时间后, 过滤除去催化剂, 减压蒸馏除去过量甲苯, 80℃下用乙醇重结晶, 得到 3-(4-甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮, 测定熔点, 用气-质联用仪表征分子结构。

2.3.5 3-(2-甲氧基苯基)-5, 7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的合成



在冰浴条件下, 向带有电磁搅拌、气体吸收装置的 100mL 三口烧瓶中加入 7.3g 无水三氯化铝, 慢慢滴加 7.5mL 苯甲醚, 使瓶内温度不超过 10℃。升高温度至 35-40℃, 在 0.5h 内用滴液漏斗将 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮和 12.5mL 苯甲醚溶液, 滴加到三氯化铝苯甲醚溶液中, 再继续搅拌 0.5h, 得到红色透明液。然后升温度至 80℃, 继续搅拌 2h。冷却后加入 50mL 水, 用浓盐酸酸化至澄清, 加入乙酸乙酯萃取。分出有机相, 并用水洗涤至中性, 用硫酸镁干燥。蒸出溶剂, 用 30mL 乙醇重结晶, 得到白色固体产物, 测定熔点、¹H-NMR 谱。

2.3.6 用传统催化剂合成 3-(3, 4-二甲基苯基)-5, 7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮



用传统的无水三氯化铝、无水氯化锌、三氯化铁、三氯化硼乙醚溶液等为催化剂, 合成了 3-(3, 4-二甲基苯基)-5, 7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮, 以无水三氯化铝、无水氯化锌、三氯化铁为催化剂的操作参见 2.3.6。以三氯化硼乙醚溶液为催化剂的操作参见 2.3.2 中 (2)。

2.3.7 固体酸催化剂的重复利用

用固体酸催化剂催化 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮与邻二甲苯反应结束后, 100℃趁热抽滤, 将反应液同催化剂分离。得到的固体酸催化剂滤饼, 用少量的溶剂

洗涤至洗涤液无颜色。所得滤饼在空气中晾置一段时间，干燥后，即进行下一次催化剂循环使用，考察催化效果。

2.3.8 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基苯并咪唑-2-酮合成的放大实验

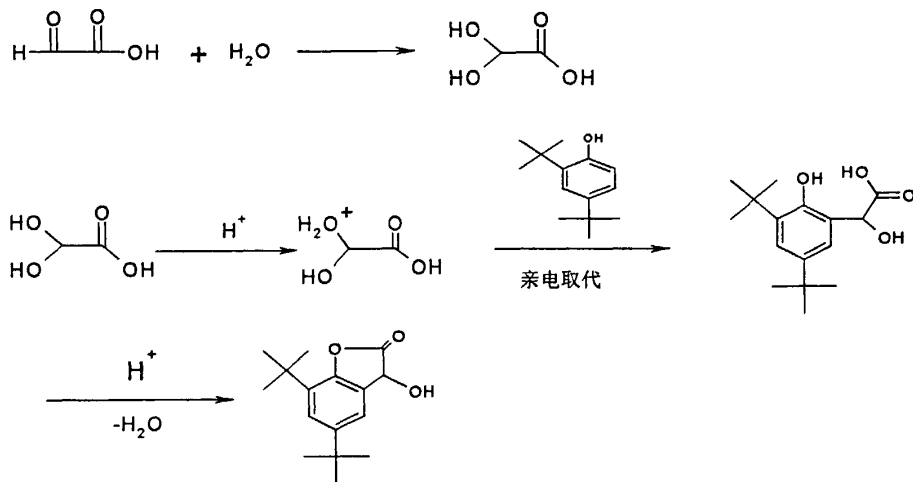
按 2.3.1 和 2.3.3 节操作，把物料放大 4 倍，考察产物收率、溶剂回收率、副产物后处理等情况。

3 结果与讨论

3.1 中间体 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮的合成

3.1.1 反应原理

乙醛酸是最简单的 α -醛基酸。在水中醛基水合成稳定的双羟基。乙醛酸溶液和 2, 4-二叔丁基苯酚发生如下反应:



3.1.2 原料预处理

本研究把工业品乙醛酸溶液直接用于反应, 对反应物料比、反应温度、催化剂用量等进行探索, 找到了稳定的反应条件。但是, 当放大实验时发现, 实验无法重复小量反应的结果。用 TLC 分析, 展开板上酚点不消失, 同时观察到有大量固体物挂在烧瓶壁上。

文献记载, 工业品乙醛酸合成常用的方法有乙二醛的控制氧化或草酸电解还原两种制备方法。不论那种方法, 生产过程都往往含有草酸杂质。也有文献报道: 少量的草酸对乙醛酸的反应没有影响。

由于本反应是一个分水酯化反应过程, 随着水的分出, 可以看到, 有黄绿色的物质析出黏结到烧瓶壁上。随着反应的进行, 黏结到烧瓶壁上的物质越来越多, 致使酚反应不完全, 补加新的乙醛酸也不易使酚完全消耗, 需要补加理论量 50% 的乙醛酸才可能使酚完全消耗。推测可能由于草酸先结晶于壁上, 容易粘附乙醛酸, 从而使反应物不能充分接触, 影响了反应进程。

将乙醛酸溶液冷却至 0℃，可以看到有晶体生成。分离出白色晶体，干燥后，测定熔点为 189℃，证明结晶物是草酸，含量约为乙醛酸溶液的 7%。用除去草酸的乙醛酸溶液再进行反应，酚的转化率达到 100%，没有出现挂壁现象，由此看出使用乙醛酸溶液之前应先除去草酸。

利用草酸和乙醛酸在水中溶解度的不同，可以除去大部分的草酸。首先将乙醛酸溶液冷却至 0℃过夜，过滤除去析出的结晶。再将所得溶液冷却至 -5℃，搅拌 1-2h，可以看到有结晶析出，过滤。将得到的乙醛酸放在低温处保存。此时的乙醛酸可以用于反应，放大反应结果也稳定。

纯净的 2, 4-二叔丁基苯酚为白色粉末状物，常因含有杂质而略带黄色，黄色严重时需要重结晶。

3.1.3 分析方法的建立

第一步反应原料是 2, 4-二叔丁基苯酚。为了跟踪反应过程，检测酚的含量变化，找出最优的反应条件。本研究采用薄层色谱(TLC)的方法对酚的含量进行检测。方法虽不及高效液相色谱(HPLC)那样准确，但是检测速度快，操作方便，在探索不同的反应条件时，酚的转化、产物的生成趋势的实验中，能满足基本要求。

(1) 展开剂的找取

用不同的溶剂配出不同的展开剂，考察展开效果。一般说来，用一种剂性大的溶剂如乙酸乙酯、氯仿等，和极性小的溶剂如正己烷、正庚烷、环己烷、苯等按不同的配比组成展开体系。

在一系列的组合试验后，选出以二氯甲烷：正己烷=4：1 的配比可以将产物与原料分离较好，但有拖尾现象，用加入少量乙酸的方法使拖尾不再出现。其 Rf 值如表 3.1。

表 3.1 反应物、产物的比移值

Table 3.1 the Rf values of the reactants and products

化合物	乙醛酸	产物异构体	产物	DBP	氧化物
比移值 Rf	0.01	0.07	0.30	0.61	0.86

得到的 Rf 值与液相色谱对照。用 HPLC 测得同一反应液的谱图如图 3.1 所示：

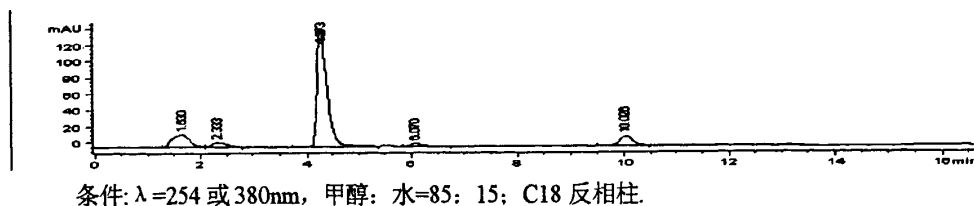


图 3.1 反应物和产物的 HPLC

Fig.3.1 HPLC of reaction

保留时间为 1.63、2.33 处为产物异构体, 4.273 处为产物, 6.070 处为 DBP, 10.026 处为氧化物。除产物两个异构体薄层色谱没有分开外, 薄层色谱分析结果与 HPLC 的结果完全一致。选二氯甲烷: 正己烷=4: 1 的溶液加少许乙酸为展开剂。

(2) 用容量瓶精确配制浓度为 20%、10%、5%、3% 的 2,4-二叔丁基苯酚乙醇溶液

a. 样品溶液的配制: 精确称取 50mg 样品, 放入 5mL 容量瓶中, 加入无水乙醇至刻度, 得到浓度为 10mg/mL 的样品溶液。

b. 对照样品溶液的配制: 精确称取 200mg 的 2,4-二叔丁基苯酚, 放入 100mL 容量瓶中, 加入无水乙醇至刻度, 得到浓度为 2mg/mL 的 2,4-二叔丁基苯酚溶液。取 25.0mL 浓度为 2mg/mL 的 2,4-二叔丁基苯酚溶液加入到 50mL 容量瓶中, 加无水乙醇至刻度, 得到 1mg/mL 的 2,4-二叔丁基苯酚溶液, 同样道理, 可以配制 0.5mg/mL、0.3mg/mL 的 2,4-二叔丁基苯酚溶液。

从而得到相对于样品溶液 10 mg/mL 的浓度为 20%、10%、5%、3% 的 2,4-二叔丁基苯酚溶液。

检测时, 用硅胶 GF254 铺成 25*76mm 的硅胶板, 尽可能均匀, 然后在距离硅胶底边 10-15mm 处点上待测样品的溶液以及对照液。点样要求一致, 将点好的样品放置到盛有展开剂的展开槽中, 待展开剂上升到板长的 95% 处取出, 吹干溶剂, 在波长为 254nm 下检测, 根据样品中酚的斑点大小、浓淡与对照品相比较, 即可得出被测酚的近似含量, 不同样品点在同一块板上展开, 即可看出酚随着条件变化而变化的趋势。

3.1.4 物料配比的考察

实验操作过程参见 2.3.1。这一步的产物 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮将作为下一步反应的反应物, 所以应使原料酚尽量转化完全, 避免带入下一步反应中。由于第二步反应是在高温下进行, 如果有未转化的 2,4-二叔丁基苯酚存在, 它容易发生氧化反应变成粘稠状红色物, 对产物的分离提纯带来很大困难。

为提高酚的转化率，尽量减少酚的残留，加入过量的乙醛酸溶液可以达到此目的。反应结束后，乙醛酸可以用水洗涤除去，不带入下一步反应。因此，需要确定合理的物料配比。

反应过程中酚很容易氧化，须在惰性气体保护下进行反应。

在氮气保护下，油浴温度 115℃，反应时间 4 小时，2,4-二叔丁基苯酚与乙醛酸摩尔浓度比对反应产率的影响如图 3.2 所示。

表 3.2 DBP 与乙醛酸摩尔比对产物收率的影响

Table 3.2 results of different reactant ratio

实验序号	1	2	3	4	5	6	7
DBP/mol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
40%乙醛酸液/g	16.7	18.5	20.4	22.2	24	25.9	27.7
摩尔比	1:0.9	1:1.0	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4	1:1.5
产物质量/g	23.5	24.5	25.9	26.1	26.2	26.2	26.2
产率/%	85.7	93.1	99.0	99.2	99.6	99.6	99.6

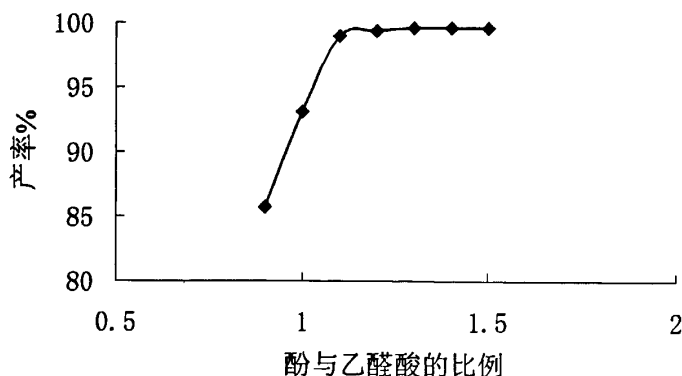
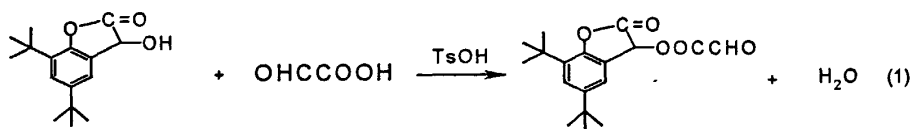


图 3.2 物料配比对反应的影响

Fig.3.2 Influences of different reactant ratio on productivity

从图 3.2 中可以看出，随着 $n_{\text{DBP}}:n_{\text{乙醛酸}}$ 比的增加，产率不断增加，说明乙醛酸用量的增加有利于产物的生成。当 $n_{\text{DBP}}:n_{\text{乙醛酸}}$ 比达到 1:1.3 时，产物不再随着比例的增大而增加，此时酚反应完全，乙醛酸稍过量。较优的物料比为 1:1.1-1:1.2。

实验中发现，当乙醛酸与 0.1molDBP 的摩尔比为 1:0.9 时，用 TLC 跟踪发现有酚剩余，同时乙醛酸也有少量剩余，反应 4h 后，延长反应时间未能提高反应产率；当乙醛酸



此时的产物用于第二步反应，同样产生大量红色粘稠状物质，产率变低，影响重结晶。

將未除去草酸的乙醛酸溶液直接用于反应，结果如表 3.3 所示：

表 3.3 未除杂质的乙醛酸溶液对反应的影响

Table 3.3 Influence of untreated glyoxylic acid on reaction

试验序号	1	2	3	4	5
DBP/mol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
乙醛酸溶液/g	18	22	24	28	34
酚转化率/%	80	85	92	98	99
产物质量/g	20	24	25.6	26.0	26.0
产率/%	85	95	97	98.5	99

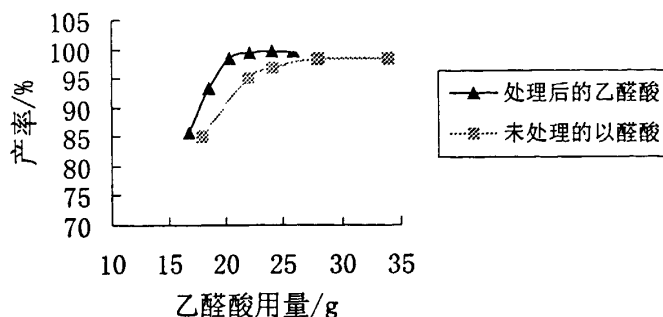


图 3.3 乙醛酸处理前后对产率的影响

Fig 3.3 Influence of glyoxylic acid treatment on productivity

从图 3.3 中可以看出, 乙醛酸处理与否, 酚的转化率、产物的产率的变化规律基本相同。反应中也没有出现杂质, 说明草酸在此条件下不参与反应。

试验得知, 在反应不断分水过程有草酸析出, 产生的挂壁现象可以加入少量的水, 将它们洗脱进入反应液, 可使使反应正常进行。

3.1.5 溶剂对反应的影响

反应过程需要不断分水, 从而使反应进行到底; 分水的快慢决定了反应时间的长短; 溶剂与水的共沸温度是反应的温度, 在加热分水条件下反应才能顺利进行; 2, 4-二叔丁基苯酚是固体, 不溶于水; 乙醛酸是水溶液, 不溶于有机溶剂; 又由于乙醛酸是双官能团化和物, 化学反应活性高, 需要使用惰性溶剂。基于这些原因, 需要选择合适的溶剂。

在反应条件: 物料比为 1:1.2, 使用不同的溶剂, 在氮气保护下加热至沸腾分水。实验结果如表 3.4:

表 3.4 溶剂对反应的影响

Table 3.4 Influence of different solvents on reaction

	正己烷	环己烷	氯仿	二氯乙烷
溶剂用量/mL	20	20	20	20
分水时间/h	8	8	4	5
转化率/%	50	50	35	99

使用烷烃类如正己烷、环己烷作为带水剂, 由于它们对酚的溶解力差, 反应在搅拌过程不断有酚挥发出来, 不能及时参与反应, 大大影响产率。选用氯仿时反应温度太低, 反应难以进行。选用 1, 2-二氯乙烷作为溶剂, 极性大, 能很好的溶解原料酚及产物, 所以选用 1, 2-二氯乙烷作为溶剂。由于其相对密度比水大 ($d=1.2351$), 不能采用普通的分水器。笔者设计了一个适用的分水器, 如图 3.4

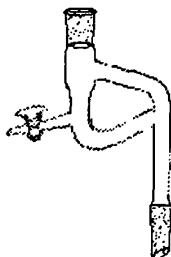


图 3.4 分水器

Fig3.4 water separator

该分水器可以将二氯乙烷和水的共沸物分离。水层从活塞处放出，分层后的二氯乙烷可以重新进入烧瓶内。

1, 2-二氯乙烷用量少，原料酚容易挥发出来，而且反应生成物粘稠，容易形成包杂。加大溶剂用量，可以减少包杂。因此，需要对 1, 2-二氯乙烷用量进行考察，结果如表 3.5。

从表 3.5 中可以看出，0.1mol DBP 和 22g 乙醛酸溶液反应，1, 2-二氯乙烷用量为 30mL 时，反应时间 5h，而当用量达到 50mL 时，反应时间并没有缩短。选取 1, 2-二氯乙烷用量为 30-40mL 为宜。

表 3.5 二氯乙烷用量对酚转化率的影响
Table 3.5 Influence of solvent quantity on conversion

二氯乙烷用量/mL	0	20	30	40	50
试验现象	酚挥发到瓶壁，无法参与反应	有部分酚挥发，溶液粘稠，搅拌困难	能有效溶解酚，搅拌均匀，但搅拌过快偶尔会有酚挥发出来	搅拌均匀，未出现酚挥发的情况	搅拌均匀，未出现酚挥发的情况
酚的转化率/%	5	80	99	100	100

3. 1. 6 加料方式对反应的影响

比较了将酚、乙醛酸溶液、催化剂、溶剂一次投料，加热反应分水，或者将溶解了酚的二氯乙烷在氮气保护下加热至沸腾，乙醛酸以滴加的方式加入到沸腾的二氯乙烷溶液，反应随着分水不断进行。加料方式对反应的影响如表 3.6 所示。

表 3.6 加料方式对反应的影响
Table3.6Influence of ways adding reactant on reaction

投料方式	一次投料	滴加方式
实验现象	反应不断分水，分水速度快，溶液温度逐渐从 78℃升高至约 88℃，无水分出时反应结束	反应不断分水，分水速度慢，溶液温度保持接近 78℃，滴加结束还需要分水很长时间
酚的转化率/%	100	100
反应时间/h	4-5	滴加时间+4

实验发现，一次投料，反应不断进行，薄层色谱明显可以看到产物的产生，反应物的减少。溶液逐渐变澄清，乙醛酸逐渐被反应。分水反应迅速，反应终点容易观察。滴加过程反应并没有因为加入乙醛酸被迅速分水而反应，而是直到滴加完毕反应才真正快速进行。这可能是因为反应不断地加入含有大量水的乙醛酸，阻止了内酯化的进行。因此，一次投料分水效果比滴加的方式效果好。

3.1.7 催化剂及催化剂用量对反应的影响

酯化反应常采用酸作为催化剂。实验用浓硫酸和对甲苯磺酸进行了比较。结果列于表 3.7 中。

表 3.7 酸对反应的影响

Table 3.7 Influence of acids on reaction

	不加酸	浓硫酸	对甲苯磺酸
用量/mol	0	0.05 (2.7mL)	0.05
实验现象	反应进行， 时间较长	溶液容易变成 红色	溶液颜色保持不变
酚的转化率/%	86	94	99

不加酸，反应时间长且转化不完全；用浓硫酸随着分水的进行，硫酸变成浓硫酸有氧化作用；采用对甲苯磺酸作为催化剂，能有效的催化反应。

在 1, 2-二氯乙烷用量为 30mL，0.1mol DBP 和 22g 乙醛酸溶液反应（摩尔比 1:1.3），油浴温度 115℃，加入不同量的对甲苯磺酸催化剂对反应的影响见图 3.5。

表 3.8 不同的对甲苯磺酸量对产率的影响

Tab3.8 Influences of different TsOH quantities on productivity

对甲苯磺酸用量/g	0	0.02	0.05	0.06	0.08	0.16	0.2	0.4
产率/%	87.8	92	97.1	97.7	97.7	96.6	94	92

从图 3.5 中可以看出，对甲苯磺酸用量为零时，反应产率较低，薄层色谱显示大量酚没有参与反应；少量对甲苯磺酸的存在就能大幅度提高产率；当对甲苯磺酸用量在 0.05-0.16g 时，产率稳定，差别不大，同时薄层色谱显示酚反应充分；对甲苯磺酸用量大于 0.2g 后，产率下降，薄层色谱显示有新的斑点生成，对甲苯磺酸催化下发生反应（1）；当用量为 0.5g 时，得到的产物变成红色，产率为 50%左右。对甲苯磺酸的最佳用量：每摩尔反应物 1g 对甲苯磺酸。

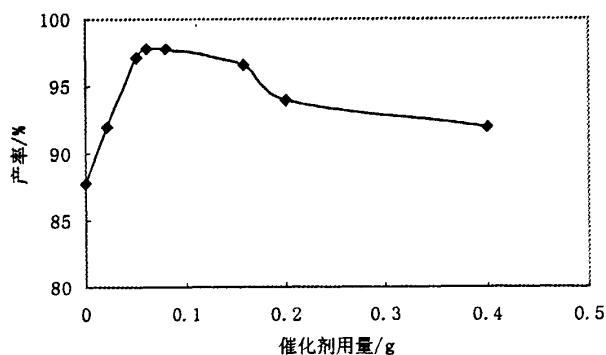
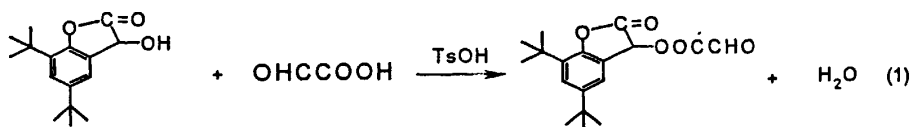


图 3.5 催化剂用量对反应产率的影响

Fig. 3.5 Influences of different TsOH quantities on productivity

3.1.8 反应温度对反应的影响

理论上, 烧瓶内反应温度为共沸温度。随着分水的进行, 温度从 72℃ 渐渐升高。外部油浴的温度决定了分水的速度, 也决定反应温度。实验发现, 没有达到某一分水速度 (即反应温度), 反应也难以进行, 反应时间可能很长。鉴于此, 从 80℃ 开始考察油浴温度对反应的影响。

表 3.9 油浴温度对反应的影响

Table 3.9 Influences of different oil-heating temperatures on reaction

乙醛酸溶液/mol	DBP/mol	油浴温度/℃	反应时间/h	酚的转化率%
0.12	0.1	80	15	20
0.12	0.1	90	10	80
0.12	0.1	100	8	96.6
0.12	0.1	110	6	98.5
0.12	0.1	120	5	99
0.12	0.1	130	2-3	50

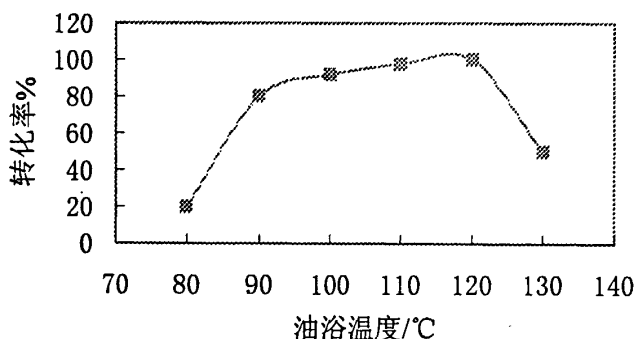


图 3.6 油浴温度对酚的转化率的影响

Fig.3.6 Influences of different oil-heating temperatures on reaction

油浴温度为 80℃，溶液刚刚开始回流，乙醛酸溶液含有大量水，反应 15h 转化率仍旧很低，时间越长越容易发生副反应。薄层色谱发现：在显示随着温度的提高分水时间越来越短，最终转化率也随之提高。而当温度达到 130℃时，未反应的酚容易氧化、挥发，未反应的乙醛酸凝结挂壁，从而影响转化率。油浴温度选定在 115-120℃，反应时间为 4-5 小时，接近反应终点时瓶内温度已从 72℃升为 87℃，是比较好的反应温度。

3.1.9 氮气对反应的影响

酚类化合物在 80℃以上容易氧化变红，反应需要用氮气保护。但氮气保护会给工业生产带来很多麻烦，甚至造成溶剂损失。在本反应条件下考察了有否氮气保护的实验结果。

表 3.10 氮气对反应的影响

Table 3.10 Influence of N₂ on reaction

反应环境	没有氮气保护	氮气保护
实验现象	反应液很快变红色。TLC 跟踪显示，酚被严重氧化	反应液基本不变色，TLC 跟踪显示，酚被微弱氧化

在没有氮气保护的情况下，所得产物是红色的，薄层色谱有明显的氧化产物点（R_f = 0.86）出现，使酚的转化率下降，影响下一步反应。在氮气保护下，有微弱的氧化产物点出现。

氮气流速过快造成溶剂损失。因此，采用如下方法：用氮气充满整个体系，然后用鼓泡器封闭系统，保持氮气微量正压，使鼓泡器每 4 秒鼓出一个气泡，这样很好得解决了氧化和溶剂流失的问题。

3.1.10 洗涤与干燥对反应的影响

反应结束后，初产物中含过量的乙醛酸，需要除去，否则会造成第二步反应出现副产物。在二氯乙烷溶液中洗涤，会造成二氯乙烷大量损失。因此需蒸出二氯乙烷，改换非极性溶剂的溶液进行洗涤。

蒸出二氯乙烷后，产物粘稠大，含有未反应的乙醛酸，冷却后固化，此时加入正己烷，即使加热也很难将其溶解。实验证明趁热加入少量正己烷可以很好的溶解产物。

趁热加入正己烷溶解产物后，加入少量水洗去未反应的乙醛酸。洗涤时，每次水的用量是溶剂用量的 1/3 左右，当 pH 值为 6 左右（大约洗涤三次），即可停止洗涤。再继续洗涤容易发生乳化，同时由于中间体产物是内酯醇，在水中的溶解度较大。分层得到的下层水溶液需要用正己烷萃取。

洗涤不能用碱洗，曾使用 10% 的碳酸钠溶液洗涤，得到的产物用于第二步反应，溶液立刻变成粘稠的红色物，难以搅拌。这可能由于中间产物对碱很活泼的缘故。

干燥时，干燥剂选用无水硫酸镁，可快速干燥，损失量很小。无水硫酸镁用量大约 3-4g 即可。也可选用无水硫酸钠，但干燥速度很慢。

3.1.11 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮合成实验的放大

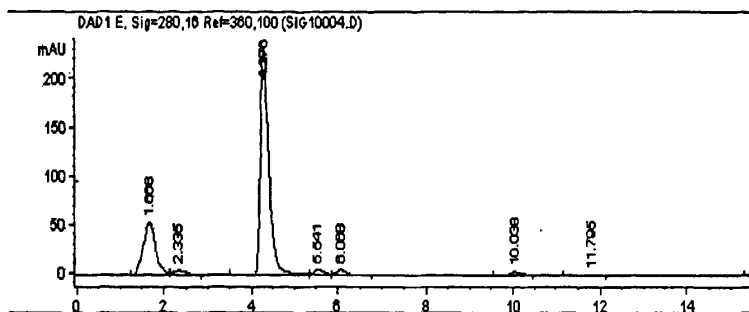
在带有机机械搅拌、液封、分水器和氮气保护的 250mL 三口烧瓶内加入 104g (0.5mol) 的 2,4-二叔丁基苯酚 (DBP)，110g 的 40% 乙醛酸溶液，0.25g 的对甲苯磺酸，150mL 的 1,2-二氯乙烷，油浴升温至 120℃ 回流分水，当反应温度达到 86-87℃ 时接近了反应终点，反应过程用薄层色谱跟踪，确定反应终点，酚点消失后继续反应一段时间，直至无水分出。当有挂壁现象出现时，加入 1mL 水。

减压蒸出溶剂二氯乙烷 130mL，加入 400mL 正己烷，冷却后用水洗涤，洗至中性。用分液漏斗分出上层有机相，水溶液用正己烷萃取二次，合并有机相，加入 10g 无水硫酸镁干燥。干燥后蒸出正己烷，得到产物。

实验发现，反应时间 5 小时，没有随着放大而延长，物料比可以用 1:1.1，产率达到小量水平 97%。

3.1.12 产物结构表征

蒸出己烷后到产物，高效液相色谱仪分析结果如图 3.7。测得的核磁共振谱图为图 3.8。

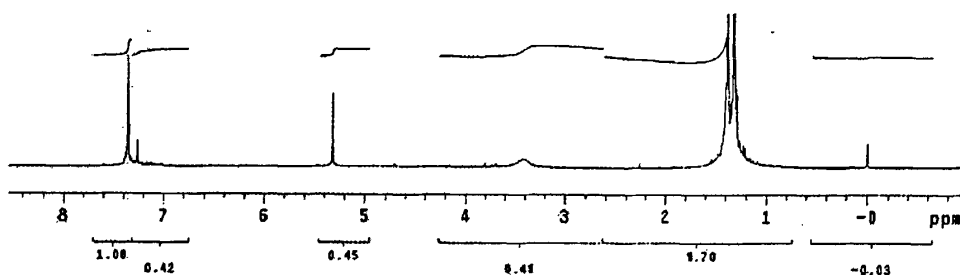


分析条件: $\lambda=380\text{nm}$; 甲醇: 水=85:15; C_{18} 反相柱

图 3.7 5,7-二叔丁基-3-羟基苯并呋喃-2-酮的液相色谱

Fig.3.7 HPLC of 5,7-di-tert-butyl-3-hydroxy-benzofuran-2-one

在图 3.7 中, 原料酚的保留时间为 5.641, 含量约为 1%, 产物的保留时间为 4.273, 在保留时间为 1.630, 2.333 的是产物的两个异构体。酚的氧化产物的保留时间在 11.795 的位置。产物的主要异构体含量为 13 %?



分析条件: DCCl_3 为溶剂; 400MHz ^1H -NMR

图 3.8 5,7-二叔丁基-3-羟基苯并呋喃-2-酮的 ^1H -NMR

Fig.3.8 ^1H -NMR of 5,7-di-tert-butyl-3-hydroxy-benzofuran-2-one

核磁图谱中, δ 5.309 (1H) 的峰为苯并呋喃酮的 3 号氢的特征峰; δ 在 3 与 4 之间 (1H) 是羟基, 它作为活泼氢位置不固定, 根据温度、溶剂的不同在不同的位置出现; δ 7.2 (2H) 左右的是未取代的酚环上的两个氢, δ 1.3 (18H) 左右为两个叔丁基上的氢。由此证明所得产物就是 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮。

3. 1. 13 小结

经过对乙醛酸溶液进行处理的比较发现, 在本研究的条件草酸不参与反应, 但会引起乙醛酸挂壁, 影响酚的转化率。

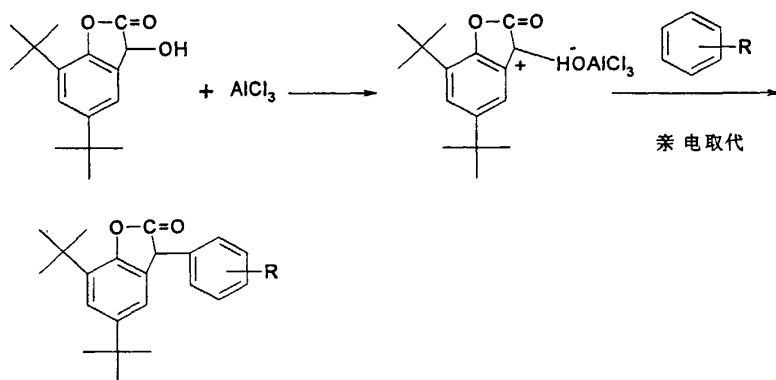
合成 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮的条件: DBP 用量为 0.1mol 时, 乙醛酸溶液的用量为 22g(0.12mol), 对甲苯磺酸的用量为 0.05g, 二氯乙烷 30mL, 油浴温度 115

℃, 氮气保护下反应 5h, 酚转化率接近 100%, 产率 97%左右。产物可以用于下一步反应。

3.2 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和芳香族化合物的反应

3.2.1 烷基化反应机理

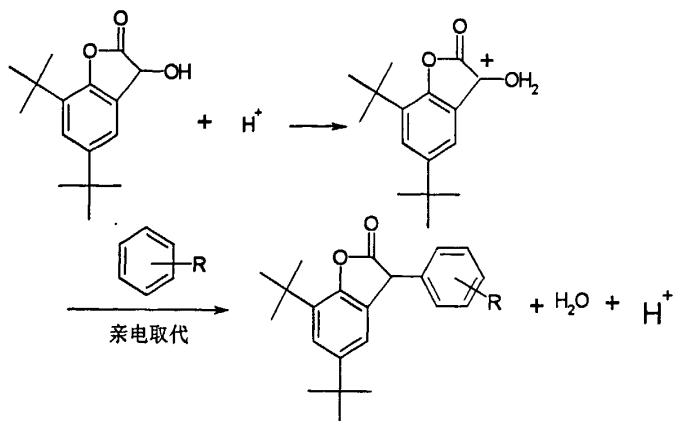
5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮含羟基, 在路易斯酸催化下, 可以与芳香族化合物发生亲电取代, 生成烷基苯, 是 Friedel-Crafts 烷基化过程。醇作为烷基化试剂, 常需要略大于 1:1 摩尔量的路易斯酸催化剂。反应历程以无水三氯化铝为例:



长期以来, 傅-克反应应用的催化剂是无水三氯化铝, 反应后水解常产生大量的水合三氯化铝, 造成严重环境问题。现已开发出一些新的催化剂, 称作“绿色”工艺, 提高了产物的选择性, 改善了环境的质量, 中孔分子筛、酸化蒙脱土、金属离子交联蒙脱土等都是这种催化剂。

有关这种固体催化剂用于有机反应已倍受关注。近几年十分引人注目的是蒙脱土类 (Montmorillonite Clays) 催化剂。这类催化剂已成功应用于取代反应、加成反应、消除反应、重排反应、氧化反应、还原反应等等。常见商品为蒙脱土有 K10 和 KSF。由于蒙脱土具有层间交换的性质, 又发展了多种经离子交换的、吸附其它化学试剂的和层间插入多种金属配合物的改性催化剂。

酸化蒙脱土的反应历程如下:



3.2.2 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的合成

合成过程参见 2.3.3。

(1) 物料比对反应的影响

反应过程为 Friedel-Crafts 烷基化过程，为了提高原料的转化率和产物的选择性，通常都要过量苯类化合物，既作为反应物又作为溶剂。溶剂的用量对反应的影响如图 3.9 所示。

从图中可以看出，随着邻二甲苯用量的增加，反应转化率也在增加。当用量达到 30mL 时，转化不再随着用量的增加而增加。选取用量 25mL，约四倍过量。

表 3.11 邻二甲苯用量对反应的影响

Table 3.11 Influences of o-xylene quantities on productivity

中间体用量/mol	邻二甲苯/mL	产率/%
0.05	10	40
0.05	20	62
0.05	25	68
0.05	30	68
0.05	40	68
0.05	50	68

反应条件：温度 165℃，反应时间 2h

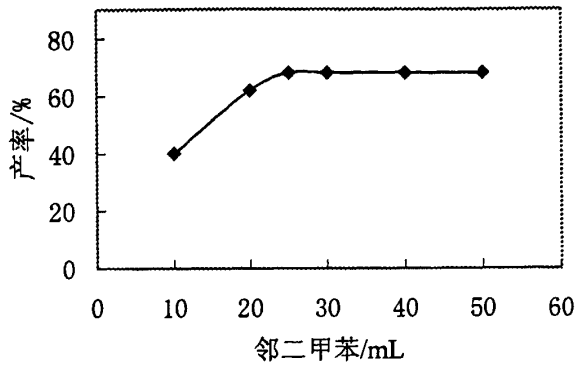


图 3.9 邻二甲苯用量对反应的影响

Fig. 3.9 Influences of o-xylene quantities on productivity

(2) 催化剂对反应的影响

Friedel-Crafts 烷基化过程需要路易斯酸催化，常用的催化剂有无水三氯化铝、三氯化铁、无水氯化锌、四氯化锡、三氟化硼乙醚溶液等。

①传统催化剂对产率的影响

合成过程参见 2.3.8。结果如表 3.12 所示：

从表中看出，以传统的路易斯酸催化剂，醇作为烷基化试剂，对反应的催化能力低；催化活性顺序为无水三氯化铝>三氯化铁>无水氯化锌。用质子酸性强的对甲苯磺酸，原料氧化变红，重结晶困难。

表 3.12 传统催化剂对转化率的影响

Table3.12 Influence of traditional cat. on conversion

催化剂	无水三氯化铝	无水氯化锌	三氯化铁	三氟化硼乙醚	对甲苯磺酸
转化率/%	42	15	20	30	10

反应条件：温度 80℃，反应时间 3h，催化剂反应量 1：1.1

②酸化的蒙脱土催化剂对反应的影响

本反应用蒙脱土为催化剂是合适的，因此考察了几种固体酸催化剂：

表 3.13 蒙脱土催化剂对反应的影响

Table 3.13 Influence of montmorillonite on conversion

催化剂	天然白土 (原土)	酸化的白土	Fucat 22B
用量	2g	2g	2g
转化率/%	0	25	78

从表中可以看出 Fucat 22B 效果比较好。选择 Fucat 22B 作为催化剂。它的性质如表 3.14 所示。

表 3.14 酸化的蒙脱土 Fucat 22B 典型性质

Table 3.14 Typical characteristics of acid activated montmorillonite

外观	化学组成		酸度
自由流动的 灰色粉末	SiO ₂	61.2%	相当于重量比 2.5% 的浓硫酸
	Al ₂ O ₃	13.9%	
	Fe ₂ O ₃	5.9%	pH=2.9 (2%水溶液)
	CaO	1.9%	
	MgO	2.7%	
	K ₂ O	0.6%	
	Na ₂ O	0.2%	

固体酸催化剂 22B 的预处理:

固体酸催化剂使用前常常需要进行预处理。商品化的催化剂为了运输和保存的方便,一般将其钝化处理,活化后方可使用。本研究将 22B 在 100、120、150℃烘烤 2h,用到反应中对产率没有太大影响。说明此催化剂使用前不需要活化。

表 3.15 活化对转化率的影响

Table 3.15 Influence of activation on conversion

	未活化	100℃活化	120℃活化	150℃活化
转化率/%	78	78	78	78

反应条件: 物料比 1: 4, 催化剂用量 2g, 反应 2h

催化剂用量对反应的影响: 在 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮用量为 0.05mol, 邻二甲苯用量 25mL, 反应温度 165℃的条件下, 催化剂用量对反应的影响如图 3.9 所示。

表 3.16 催化剂用量对反应的影响

Table 3.16 Influence of catalyst quality on conversion

催化剂用量/g	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
转化率/%	0	30	62	70	78	78	78	78

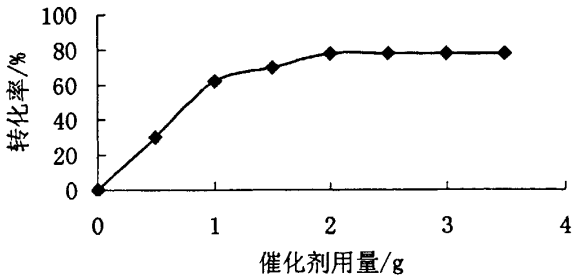


图 3.9 催化剂用量对反应的影响

Fig.3.9 Influence of catalyst quality on conversion

从图中可以看出，随着催化剂用量的增加，产率逐渐增加。当用量大于 2g 时，产率没有继续增加。催化剂的用量 2g 比较合适。

催化剂使用次数对产率的影响：操作过程见 2.3.11。反应结束后，过滤催化剂，并用邻二甲苯洗涤催化剂至无产物残留，晾晒。干燥后进行下一次使用，结果如表 3.17 所示：

表 3.17 催化剂使用次数对转化率的影响

Table 3.17 Influence of catalyst recycle on conversion

催化剂使用次数	1	2	3	4	5	6
转化率/%	78	78	65	65	54	30

前四次催化剂的转化率较稳定，第五次使用产率降低，催化剂的质量减少至约 1.5g 左右，2%水溶液的 pH 变为 6，酸性消失。

(3) 反应温度对反应的影响

在催化剂用量 2g，物料比 1:4，反应 2h 的条件下，考察了温度对 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮转化率的影响，如图 3.10 所示。

表 3. 18 反应温度对转化率的影响

Table3.18 Influence of temperature on conversion

中间体/mol	邻二甲苯/mL	反应温度/℃	转化率%
0.05	25	110	21.3
0.05	25	120	38.4
0.05	25	130	56.5
0.05	25	140	69.1
0.05	25	150	72.1
0.05	25	160	76.2
0.05	25	170	78
0.05	25	180	78

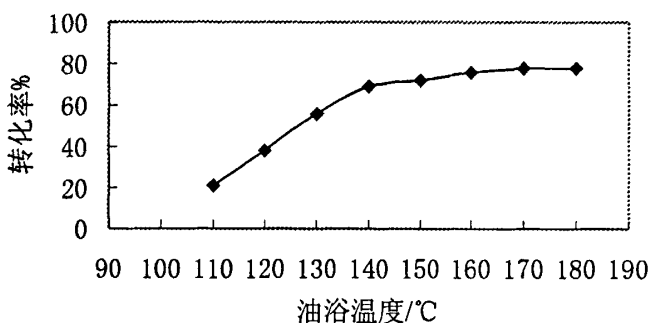


图 3. 10 反应温度对转化率的影响

Fig.3.10 Influence of temperature on conversion

从图 3. 10 中可以看出,随着反应温度的提高,转化率逐渐增加,当温度达到 170℃,达到最大值,继续升高温度至 180℃,容易发生副反应。反应温度选取 165~170℃。

(4) 反应时间对反应的影响

在油浴温度为 165℃, 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮 0.05mol, 邻二甲苯用量 25mL, 催化剂用量 2g, 考察了反应时间对 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮转化率的影响, 如表 3.19 所示:

表 3.19 反应时间对反应转化率的影响

Table 3.19 Influence of time on the conversion

时间/min	30	60	90	120	150	180
转化率/%	10	65	76	78	78	78

反应前 1h, 转化速度增加很快, 反应进行大约 2h, 产率不再增加。最佳反应时间 2h。

(5) 滤液的洗涤

溶液要趁热过滤, 冷却后的粘稠液和固体酸催化剂混合, 过滤分离变得困难。测量趁热过滤之后的溶液酸性, pH 接近 2, 酸性很大。在蒸馏过量的高沸点溶剂时容易使少量未反应的 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮发生氧化分解, 变得粘稠, 进而影响下一步的重结晶。因此, 滤液蒸馏之前应该用水洗涤、干燥, 然后减压蒸馏 (压力 0.098Mpa, 温度 70℃)。

(6) 重结晶溶剂对产率的影响

减压蒸馏出邻二甲苯, 得到红色粘稠产物, 包含了未反应的 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮以及产物。用甲醇重结晶分离, 考虑到生产的安全, 也可用乙醇重结晶。产物包杂在粘稠的未转化的 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮内, 在 70℃下滴加甲醇。加入量一般为 25-30mL, 加入量少, 不能充分溶解有色粘稠物质, 达不到重结晶效果; 加入量多, 产率低。用 25mL 甲醇重结晶得到白色固体 12g, 产率 69%。

(7) 产物鉴定

重结晶所得产品为白色固体, 产物熔点: 130-132℃, 色谱显示纯度>99%, 测其 IR, 解析如下:

从图 3.11 可以看出, $\nu=1813.37\text{ cm}^{-1}$ 表示 C=O 振动, $\nu=1065.72\text{ cm}^{-1}$ 表示 C-O 振动, $\nu 1200\text{ cm}^{-1}$ 表示 C-O 的振动, 说明有酯的存在。 $\nu=2965.30\text{ cm}^{-1}$, 1475.39 cm^{-1} 表示 -CH₃ 振动, $\nu=896.73\text{ cm}^{-1}$ 表示苯环上的 C-H 弯曲振动。

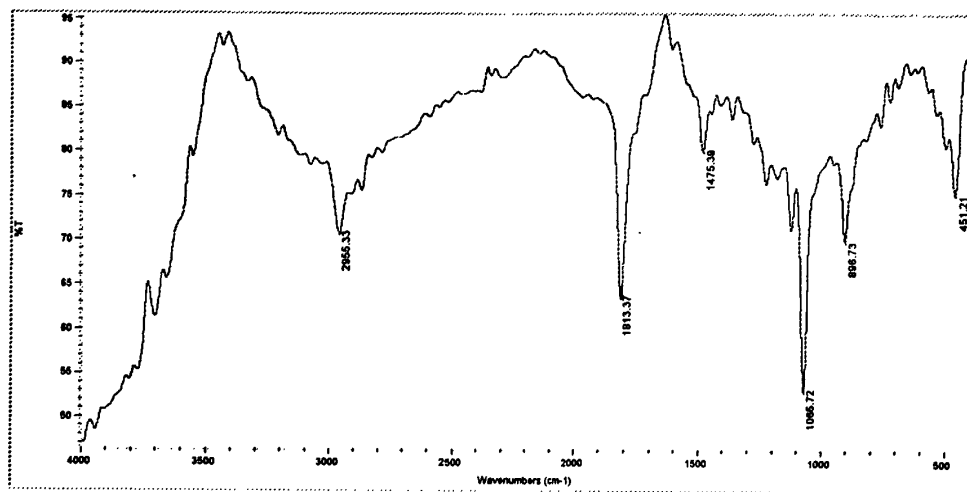


图 3.11 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的红外谱图

Fig. 3.11 IR spectra of 3-(3,4-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

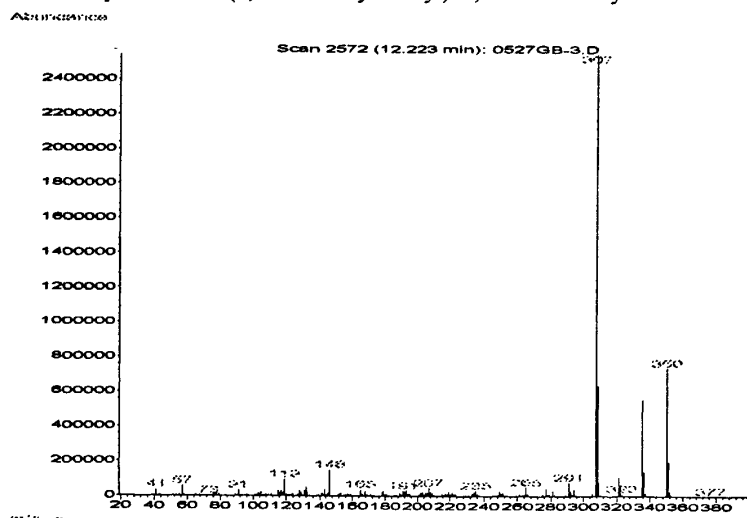


图 3.12 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的质谱

Fig. 3.12 MS of 3-(3,4-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

从图 3.12 中可以看出, m/z 分子离子峰为 350, 是 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的分子量。由红外谱和质谱可以证明合成的是 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮。

气相色谱发现有少量的“杂质”峰, 是 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮取代邻二甲苯的不同位置产生的异构体, m/z 分子离子峰为 350。

(8) 实验放大

在小量反应的基础上, 对反应进行了放大, 结果稳定。具体操作如下:

在带有机机械搅拌、液封、分水器和氮气保护的 250mL 三口烧瓶内加入 104g (0.5mol) 的 2, 4-二叔丁基苯酚, 102g 的 40%乙醛酸溶液, 0.25g 对甲苯磺酸一水合物, 150mL 的 1, 2-二氯乙烷, 通入氮气五分钟后, 油浴升温回流分水, 当反应温度达到 86-87℃时, 反应约 4h, 分水约 70mL。用薄层色谱分析酚点消失, 继续反应 1h。减压蒸出溶剂二氯乙烷, 回收溶剂 120mL。加入 100mL 的正己烷溶解, 冷却后又加入 200mL 正己烷, 用水洗涤三次, 洗至 pH 值为 6, 每次用水 100mL。经分液漏斗分出上层有机相, 水相用 20mL 正己烷萃取二次, 合并有机相, 加 10g 无水硫酸镁干燥。干燥后蒸出正己烷, 回收正己烷 330mL, 得到产物 128g, 产率为 97%。

在带有机机械搅拌、液封、分水器和氮气保护的 500mL 三口烧瓶内加入上一步得到的 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮, 300mL 邻二甲苯, 20g 固体酸催化剂, 搅拌均匀后, 油浴温度升至 165-170℃, 反应回流分水 2h。溶液温度冷却至 100℃时, 过滤除去固体酸催化剂, 用 10mL 邻二甲苯洗涤催化剂至滤液无色。在 0.098MPa 下减压蒸去邻二甲苯, 回收邻二甲苯 245mL, 得到红黄色粘稠产物 163g。在 70℃滴入甲醇 250mL, 保持沸腾搅拌 1h, 有结晶析出, 继续搅拌 2h, 冷却。抽滤, 得到产物 240g, 产率 69%, 与前面条件实验的结果一致。

各种物质回收率如表 3. 20.

表 3. 20 溶剂回收率
Table 3.20Recycle of solvents

	1, 2-二氯乙烷	正己烷	邻二甲苯	甲醇
加入量/mL	150	340	300	250
回收/mL	120	320	245	225
回收率/%	80	94	81.6	90

3. 2. 3 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮与对二甲苯、间二甲苯反应及产物表征

5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮与对二甲苯、间二甲苯反应的条件和 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮与邻二甲苯反应的条件相同, 只是将反应物改成对二甲苯、间二甲苯, 产物变为 3-(2,5-二甲苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮和 3-(2, 4-二甲苯基)-5, 7-二叔丁基-3-氢-苯并呋喃-2-酮。其操作参见 2.3.3

(1) 测得 3-(2,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的熔点为 93-95℃, 产率 78%。其 IR、MS、¹H-NMR 如下所示:

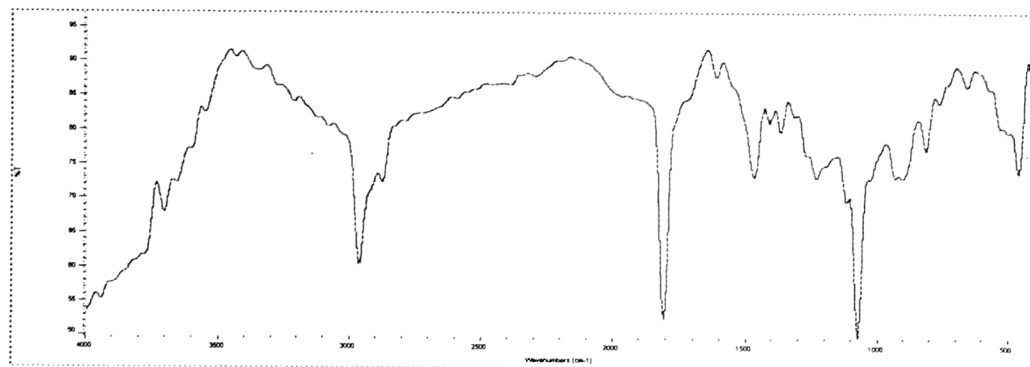


图 3.13 3-(2,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的红外

Fig.3.13 IR of 3-(2,5-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

从图 3.13 中可以看出, $\nu=1813.37 \text{ cm}^{-1}$ 表示 C=O 振动, $\nu=1065.72 \text{ cm}^{-1}$ 表示 C-O 振动, $\nu=1200 \text{ cm}^{-1}$ 表示 C-O 的振动, 说明有酯的存在。 $\nu=2965.30 \text{ cm}^{-1}$, 1475.39 cm^{-1} 表示 CH_3 振动。 $\nu=891.61 \text{ cm}^{-1}$, 814.79 cm^{-1} 表示苯环上 C-H 弯曲振动

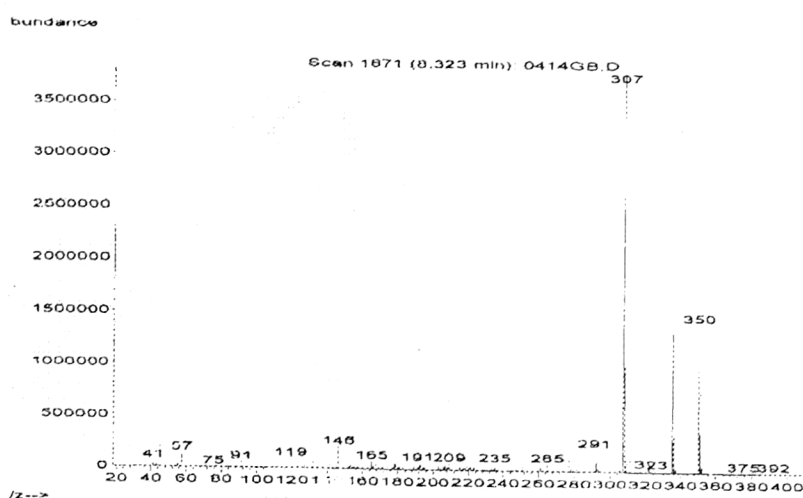


图 3.14 3-(2,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的质谱

Fig.3.14 MS of 3-(2,5-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

从图 3.14 中看出分子离子峰为 350, 产物分子量为 350。

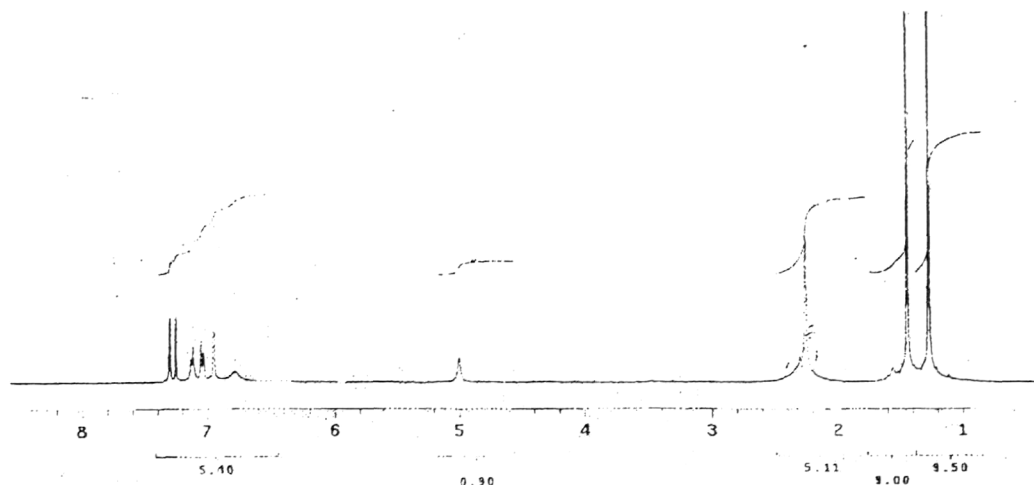


图 3.15 3-(2,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的核磁

Fig.3.15 NMR of 3-(2,5-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

从图 3.15 可以看出, δ 5.01 (1H) 是 3 位特征氢的化学位移, δ 2.25 (6H) 连接在苯环上的两个 $-\text{CH}_3$, δ 7.35 (5H) 为两个苯环上的不同的氢, δ 1.2-1.4 (18H) 为酚环上的两个叔丁基上的氢。

三种谱图联合解析证明所合成产物是 3-(2,5-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮

(2) 测得 3-(2,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-3-氢-苯并呋喃-2-酮的熔点为 130-132 $^{\circ}\text{C}$, 产率 45%, 测得其 IR、MS 图如下:

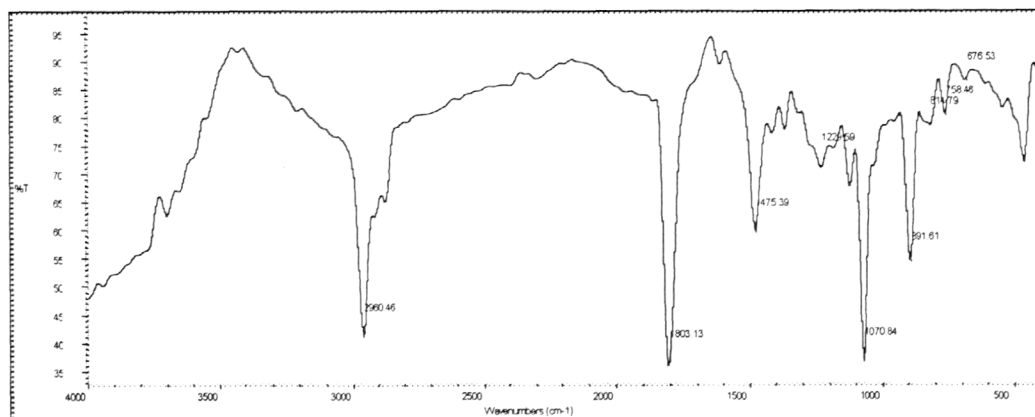


图 3.16 3-(2,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的红外

Fig.3.16 IR of 3-(2,4-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

从图 3.16 可以看出, $\nu=1803.13 \text{ cm}^{-1}$ 表示 $\text{C}=\text{O}$ 振动, $\nu=1070.84 \text{ cm}^{-1}$ 表示 $\text{C}-\text{O}$ 振动, $\nu=1229.59 \text{ cm}^{-1}$ 表示 $\text{C}-\text{O}$ 的振动, 说明有酯的存在。 $\nu=2960.30 \text{ cm}^{-1}$, 1475.39 cm^{-1} 表示 $-\text{CH}_3$ 振动。 $\nu=891.61 \text{ cm}^{-1}$, 814.79 cm^{-1} 表示苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动。

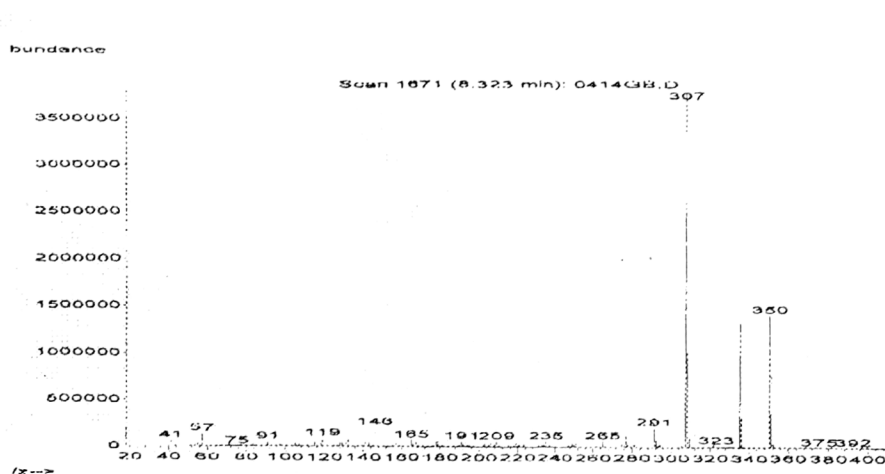


图 3.17 3-(2,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的质谱

Fig.3.17 MS of 3-(2,4-di-methylbenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

从图中可以看出，分子离子峰为 350，说明分子量为 350。由此可以证明所合成的产物是 3-(2,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-3-氢-苯并呋喃-2-酮。

3.2.4 其他芳香族化合物取代的苯并呋喃酮类化合物的合成

5,7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮除了和二甲苯反应外，本研究还比较了 5,7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮和苯、甲苯、均三甲苯、苯甲醚的反应。

(1) 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和苯的反应

反应操作过程同 2.3.4。

实验发现，5,7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮与大大过量的苯的反应，不论采用传统催化剂还是采用固体酸催化剂催化，反应都不容易进行。薄层色谱可以看到有少量产物生成，延长时间，转化率未见提高。由于未反应的反应物本身粘稠，重结晶得不到产物。

这可能因为苯的活泼性差，5,7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮形成的正电中心分子大，不能发生亲电反应。

(2) 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和甲苯的反应

实验操作过程见 2.3.4。

采用 5,7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮与甲苯在固体酸的催化下可以得到产物。测得产物熔点：130-133℃，产率为 40%。固体酸催化剂和溶液一起共沸除水的方法同样得到了预期产物。催化剂在湿润的条件下同样可以反应，而且产率并没有太大差异，

说明这种固体酸同其他类型的活性土相比,对水不敏感,也间接说明固体酸化催化剂使用前活化并不见效果是的。酸化蒙脱土的机理是B酸起决定作用^[39]。

(3) 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和均三甲苯的反应

5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮和均三甲苯在固体酸催化剂的催化下,反应条件同2.3.2,反应过程溶液变成棕褐色,5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮转化很少,大都生成粘稠的黑色物,重结晶没有得到产物。

可能由于甲基空间位阻太大,苯环自身的活性虽然较高,却阻止了反应进行。因为活性中间体无法参与反应,在高温下发生氧化等副反应,使溶液变成黑褐色。

(4) 5, 7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和苯甲醚的反应

5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮和苯甲醚加热到 165℃,用固体酸催化反应只得到少量产物。而用路易斯酸无水三氯化铝作为催化剂可以得到产物(实验操作见2.3.6)。产物熔点: 158-160℃,产率: 15%。

产物的核磁谱图如下:

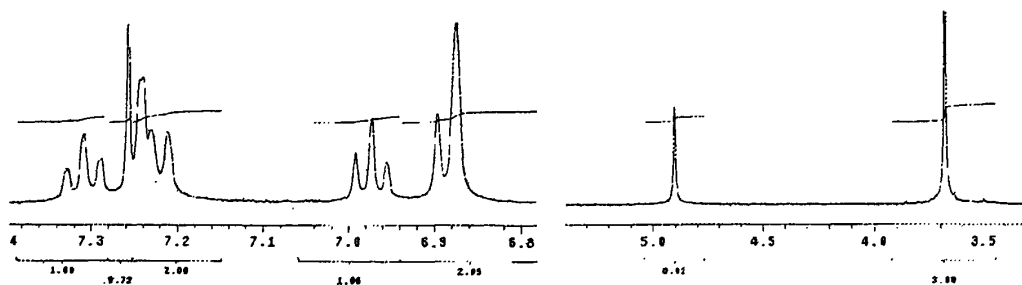


图 3.18 3-(2-甲氧基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的核磁

Fig.3.18 NMR of 3-(2-methoxybenzyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-one

图中, δ 4.9 为特征氢的化学位移,在 δ 为 7.35 和 δ 6.97 处的三重峰说明 5, 7-二叔丁基-3-羟基-3-氢-苯并呋喃-2-酮取代了苯甲醚的邻位。用这种方法合成该化合物,还未见文献报导。

总结 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮与苯衍生物反应的实验数据,可以得到 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮与苯衍生物反应的反应活性顺序为: 对二甲苯 > 邻二甲苯 > 间二甲苯 > 甲苯 > 苯甲醚 > 均三甲苯 > 苯; 与苯反应没有得到相应产物。这里有苯环上取代基的电子效应,也有 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和苯环上取代基的空间效应。

4 结 论

1. 工业品乙醛酸溶液和 2,4-二叔丁基苯酚为原料, 通过羟烷基化酯化过程合成了中间体 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮, 酚的转化率接近 100%, 放大实验反应稳定。

2. 醛酸溶液中的草酸可以不经处理直接与 2,4-二叔丁基苯酚反应。其反应规律、酚的转化率、产率与处理过的乙醛酸溶液与 2,4-二叔丁基苯酚反应的基本一致。

3. 对以固体酸催化剂, 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮和邻二甲苯反应合成 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的条件进行了优化, 获得了较高的产率。

4. 对合成 3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二叔丁基-苯并呋喃-2-酮的实验进行放大, 取得了一些有意义的工艺参数, 为工业放大实验提供了基础设计数据。

5. 用 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮分别与间二甲苯、对二甲苯、甲苯、苯、苯甲醚反应合成了一系列的抗氧化剂, 用 IR、¹H-NMR 和 MS 等手段并对产物结构进行了表征, 其中与苯甲醚反应合成的化合物 3-(2-甲氧基苯基)-5,7-二叔丁基-3-氢-苯并呋喃-2-酮未见文献报道。

6. 5,7-二叔丁基-3-羟基-苯并呋喃-2-酮与苯衍生物反应活性顺序为: 对二甲苯>邻二甲苯>间二甲苯>甲苯>苯甲醚>均三甲苯>苯; 与苯反应没有得到相应产物。

参考文献

- [1] Scott G Atmospheric Oxidation and Antioxidants. New York: Elsevier Pub,1993.
- [2] Rabek J F. Photo stabilization of Polymers. New York: Elsevier Pub,1990.
- [3] Lau W W Y.Pan J Q. Journal of the IES,1995,35(3):31
- [4] 潘江庆. 抗氧剂在高分子领域的研究和应用, 高分子通报. 2002, 49 (1) : 57
- [5] Lau W W Y.Pan J Q.Polymer Light Stabilisers and Antioxidants,in desk Reference of Functional Polymer. Ed by Arsbady.R. New York: ACS Press,1996,621.
- [6] Kikkawa K. Polym Degrad Stab.1995,49(1):135
- [7] Poupisil J. Polym Degrad Stab.1995,49(1):99.
- [8] Gugumus F. J. Polym Degrad Stab.1994,44(2):273.
- [9] Schard, M. P.; Russell, C. A. J Appl Polym Sci 1964, 8, 985
- [10] Osawa, Z.; Kuroda, H.; Kobayashi, Y. J Appl Polym Sci 1984
- [11] Iring, M.; Laszlo-Hedvig, Z.; Tudos, F.; Kelen, T. Polym Degrad Stab 1983, 5, 467.
- [12] George, G.; Celina, M. In Handbook of Polymer Degradation, 2nd ed.; Halim Hamid, S. , Ed.; Marcel Dekker: New York, 2000; p 277
- [13] Audouin, L.; Langlois, V.; Verdu, J. In Proceedings of the 16th International Conference on Advances in the Stabilization and Degradation of Polymers, Luzern, Switzerland, 1994; Patsis, A. V., Ed.
- [14] A. Ritter, E. Michel, M. Schmid and S. Affolter, Polym. Test. 2004.23(4): 467-474.
- [15] S. Ding, M.T.K. Ling, A. Khare and L. Woo, Activation Energies of Polymer Degradation In: J. Moalli, Editors, Plastics Failure—Analysis and Prevention, William Andrew Publishing/Plastics Design Library 2001: 219-225
- [16] B. Ranby and J.F. Rabek, Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers. , John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1975.
- [17] J. Pospíšil and P.P. Klemchuk. Oxidation inhibition in organic materials vol. II, CRC Press, Inc, Boca Raton, FL, USA (1990).
- [18] Hawkins W L. Stabilization of Polymers. New York: Wiley Loter.Sci.1972.
- [19] Ranney,M.W. Antioxidants-Recent Developments. Noyrs Date Corp.1979.
- [20] Mark. H.F. Encyclopedia Chemical Technology. New York: John Wiley &sons Pub.3Ed.1978. 3:128
- [21] Mark.H.F.Encyclopedia Chemical Technology .New York: John Wiley &sons Pub.2nd Ed.1985. 2:73
- [22] Tranna,Z. Elastomers and Rubber Compounding Materials. New York: Elsevier Pub.1989
- [23] King III RE,Stadler U.Impact of Stabilization additives on the controlled degradation of polypropylene.Die Angew Makromol Chem 1998.261/262:189-204
- [24] Nesvadba P, Krohnke C. Additives 97,6th Int Conference, New Orleans,3-5February 1997.
- [25] Krohnke C. Polyolefins X, Int Conf.Brookfield , CT: Society of Plastic Engineers,1997.555-69
- [26] Krohnke C, Brede O, Epacher E, Turcsanyi B, Pukanszky B. Action modes of unconventional polymer Heat stabilizers a comparison between 3-arylbenzofuranone-2-ones Polym Prepr 2001; 42 (1):388-9
- [27] Solera P. New trends in polymer stabilization. J Vinyl Additive Technol 1998.4(3):197-210

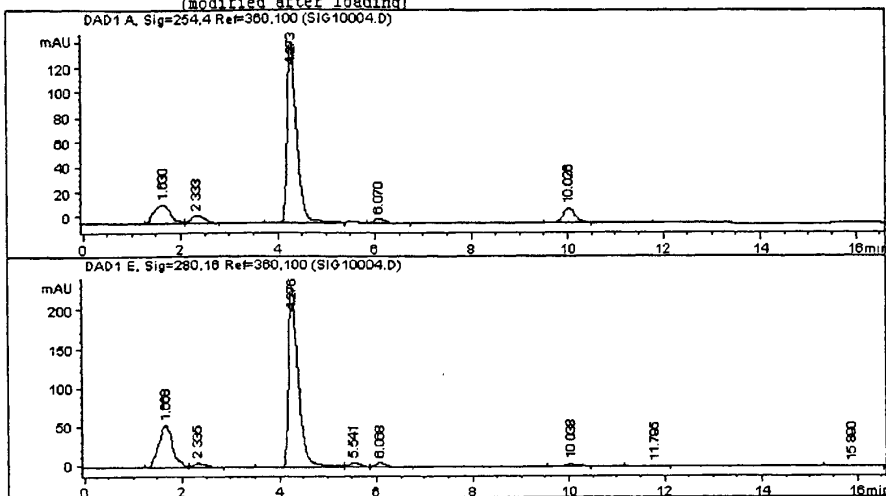
- [28] Pauquet JR. Breakthrough chemistry for processing stabilization of polypropylene .J Macromol Sci Pure Appl Chem 1999,A36(11):1717-30
- [29] 刘银乾。王丽娟, 塑料助剂的工业现状与发展趋势. 石油化工, 2002, 31 (4) : 307
- [30] P. Nesvadba and C. Kr.hnke, A New Class of Highly Active PhosphorusFree Processing Stabilizers for Polymers, Additives 97, Sixth International Conference, New Orleans, February, 1997.
- [31] Tabata Nobuya.et al. 公开特许,63-182 354.1988
- [32] 王克志, 李浩祥. 双酚单丙烯酸酯热稳定剂.合成橡胶工业, 1995.18 (1) : 47-49
- [33] J.Morvan et at., The reaction of dimethyl dioxosuccinate with para-substitued phenols.Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, 583.
- [34]Tinkle M, Evans S.Process for preparation of 3-aryl-benzofuranones ,US 6417358.2001.8.8
- [35] Hinsken Hans,Mayerhoefer Horst. Benzofuranone or indolinone compounds useful as stabilizers for organic material US 4,325,863. 1982.04.20
- [36] Nakajima Kazuhisa, Gohgi Kazuaki.Process for preparing 4-hydroxyphenylacetic acid. US 4337355.1982.6.29
- [37] Tinkle M, Evans S.Process for preparation of 3-aryl-benzofuranones ,US 6417358.2001.8.8
- [38] H.Gilman"OrganicSynthesis".Coll.Vol1,zend edition. Queens Colledge. Flushing. N.Y. 336(1956); R. F. Heldeweg, H. Hogeveen , J. Am. Chem. Soc. 98 (19), 6040-6042 (1976) Disclose novel rhodium-catalyzed additions of carbon monoxide to reactive dienes and enones with formation of five-membered rings.
- [39] 闽恩泽, 工业催化剂的研制与开发, 化工时代, 1999. 13 (1)

中间反应 HPLC

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\SIG10004.D

=====

Injection Date : 6/3/2005 4:13:39 PM Location : Vial 1
Sample Name :
Acq. Operator :
Acq. Instrument : Instrument 1
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DEFOLDLC.M
Last changed : 6/3/2005 3:25:21 PM
(modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DEFOLDLC.M
Last changed : 6/3/2005 4:44:58 PM
(modified after loading)



Area Percent Report

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=254.4 Ref=360.100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	1.630	BV	0.4134	359.65915	14.99093	13.2635
2	2.333	VV	0.3040	123.35178	6.50404	4.5490
3	4.273	BV	0.1999	1962.72205	145.68291	72.3810
4	6.070	VB	0.2354	65.00533	4.08256	2.3973
5	10.026	BB	0.2719	200.91362	11.41784	7.4093

Totals : 2711.65192 182.67829

Results obtained with standard integrator!

Signal 2: DAD1 E, Sig=280,16 Ref=360,100

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	1.668	BV	0.3026	1068.36792	53.42503	23.2833
2	2.335	VV	0.3126	88.82481	4.48617	1.9358
3	4.276	BV	0.2088	3183.81787	230.30492	69.3859
4	5.541	VV	0.2281	79.89768	5.15737	1.7412
5	6.068	VB	0.2411	72.07152	4.40698	1.5707
6	10.038	BB	0.2867	48.97830	2.57868	1.0674
7	11.795	BV	0.2848	15.13004	8.72813e-1	0.3297
8	15.890	BBA	0.4589	31.47478	1.01603	0.6859

Totals : 4588.56292 302.24800

Results obtained with standard integrator!

*** End of Report ***

exp1 v1v1h

NAME: 1 2024 REF: 4 V1 J16

DATE: 09/13/2024 EXP: 001

SOLVENT: CDCl3

FILE: 0001111000

WFO: 133.716

LI: 1.204

SI: 1000.0

WD: 5.0

WDW: HANN

GB: 0

PC: 3.0

PD: 3.00

PR: 0

PT: 0

CT: 0

CH: 0

CL: 0

CO: 0

CR: 0

CS: 0

CU: 0

CV: 0

CA: 0

CB: 0

CC: 0

CD: 0

CE: 0

CF: 0

CG: 0

CH: 0

CI: 0

CJ: 0

CK: 0

CL: 0

CM: 0

CN: 0

CO: 0

CP: 0

CQ: 0

CR: 0

CS: 0

CT: 0

CU: 0

CV: 0

CA: 0

CB: 0

CC: 0

CD: 0

CE: 0

CF: 0

CG: 0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

150.0

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

2.259

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

1.273

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

-6.000

18

9

8

7

6

5

4

3

2

1

-0

ppm

7.40

9.90

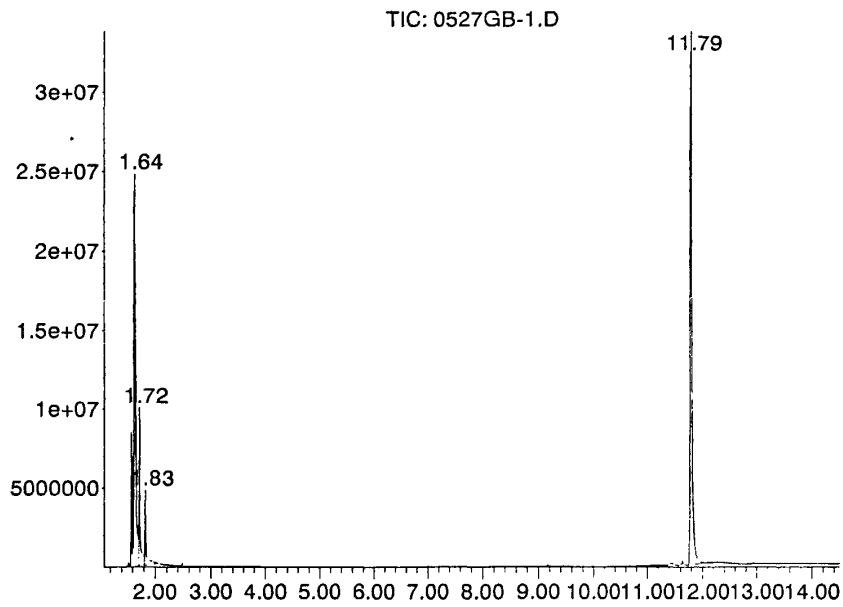
9.13

9.06

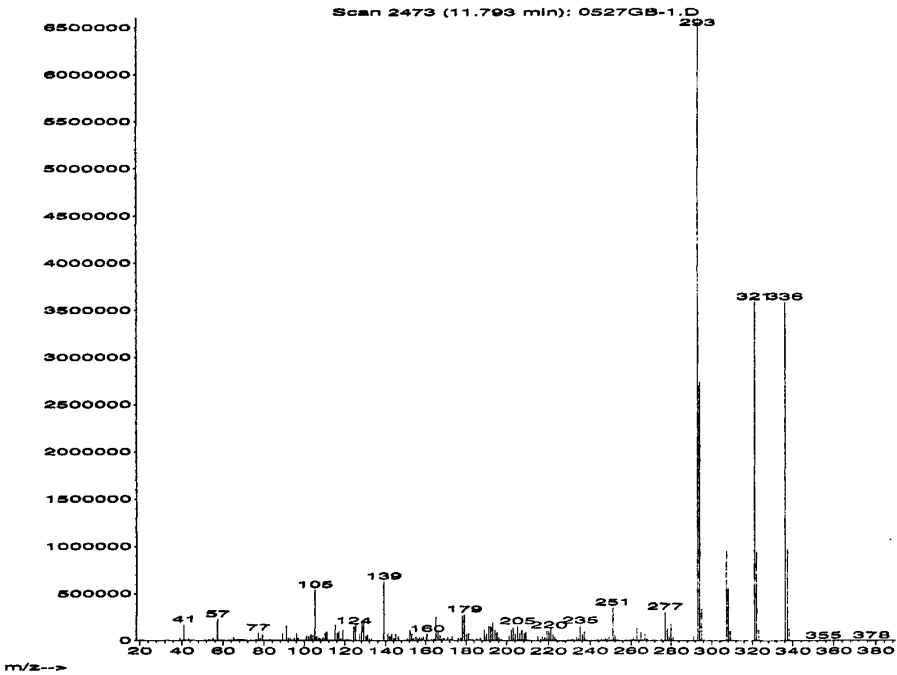
8.50

8.62

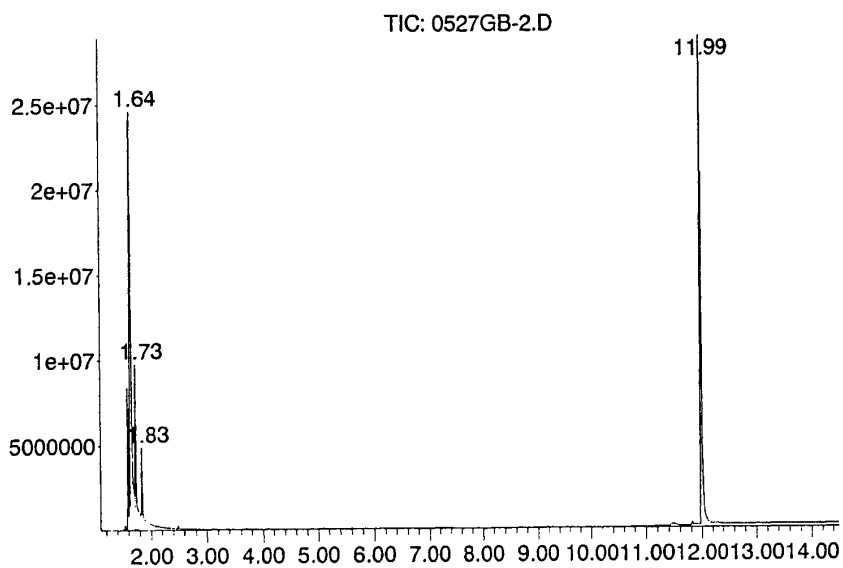
Abundance



Time-->
Abundance

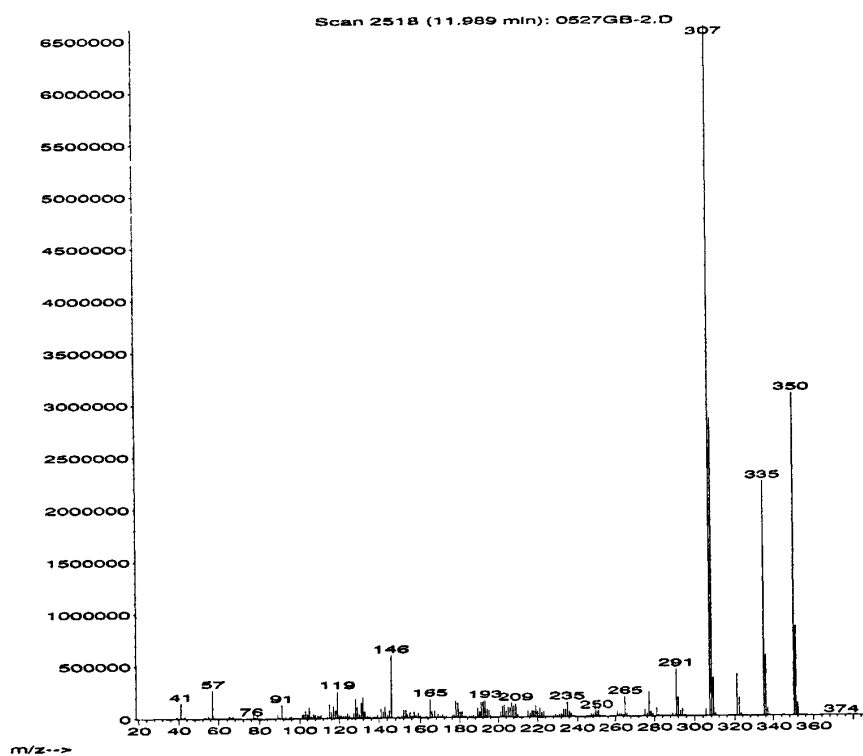


Abundance

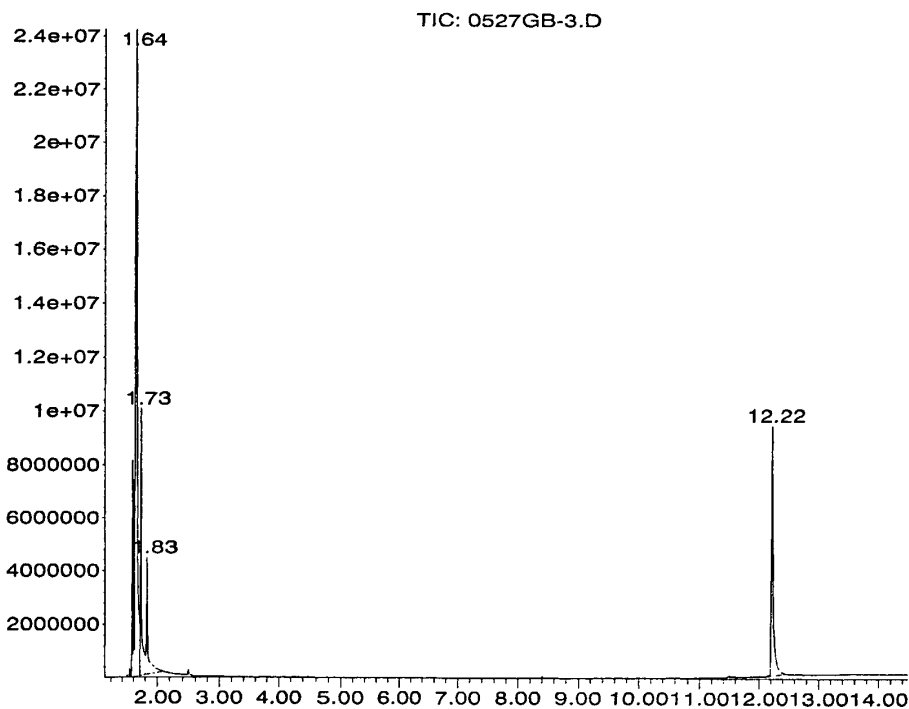


Time-->

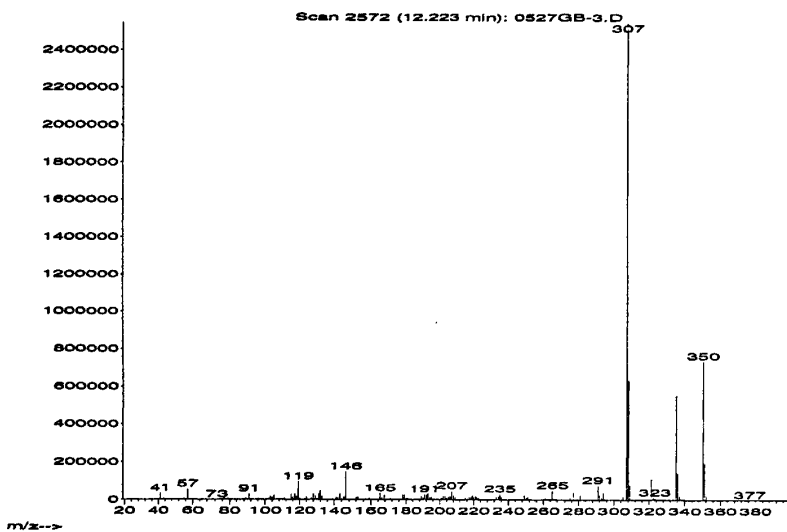
Abundance

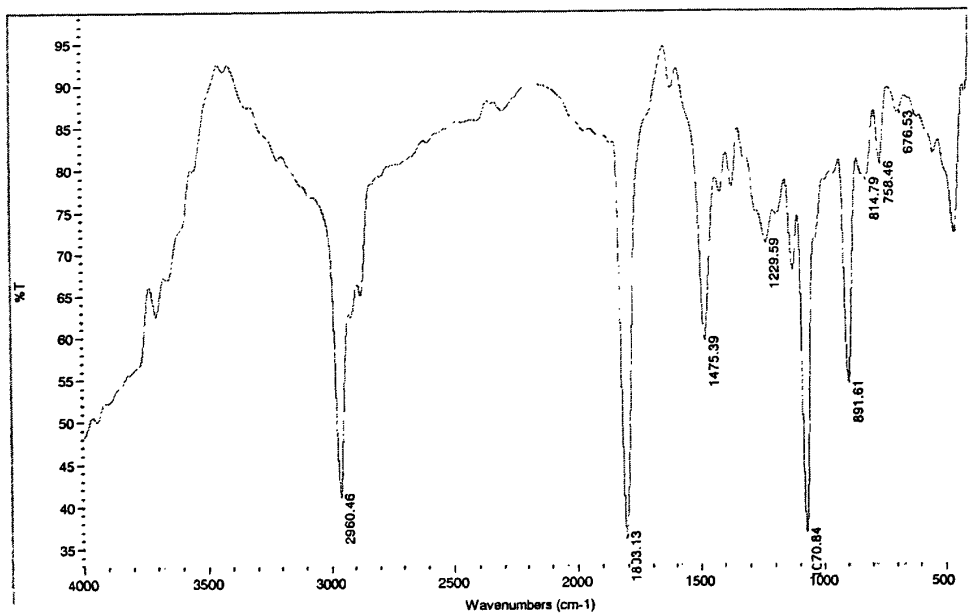
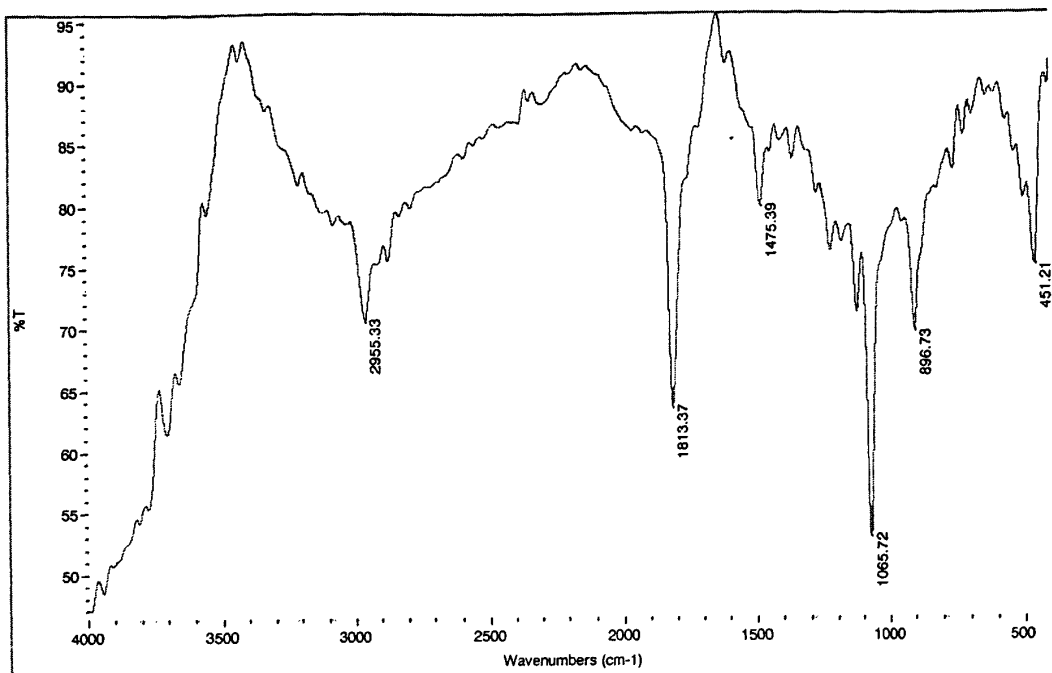


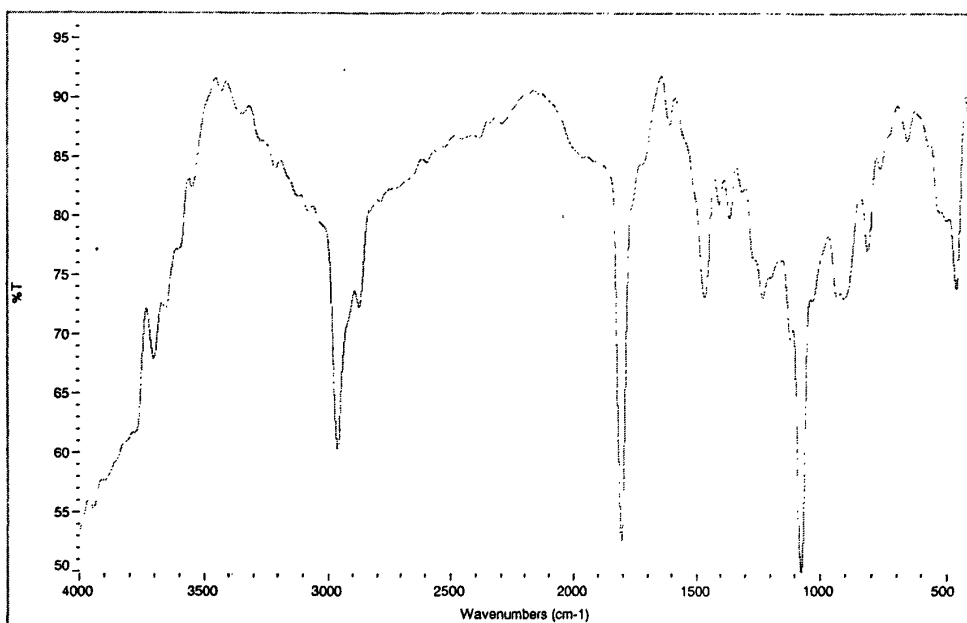
Abundance



Time-->
Abundance







攻读硕士学位期间发表学术论文情况

- 1 高彬、高占先、贾晓珑, 3-芳基取代苯并呋喃-2-酮类化合物的合成进展, 化工中间体 2005, 4: 37.
- 2 高占先、于丽梅、高彬, 有机化学实验多媒体教学课件 2.0, 高等教育出版社, 2004
- 3 高占先、于丽梅、高彬, 有机化学实验助学型课件, 高等教育出版社, 2004

攻读硕士学位期间发表学术论文获奖情况

- 1 《有机化学实验多媒体教学课件 2.0》获第七届全国多媒体教育软件大赛 三等奖 2003
- 2 《有机化学实验助学型课件》获第四届全国多媒体课件大赛 三等奖 2004 年

注: “有机化学实验多媒体教学课件的设计与制作”是本人硕士学位论文的第一个题目, 其内容获两项全国大奖, 并在高等教育出版社出版。

“3-芳基苯并呋喃-2-酮化合物的合成研究”是本人硕士学位论文的第二个题目。

致 谢

本文是在高占先教授的指导下完成的。高老师严谨求实的治学态度、认真细致工作作风的让我受益匪浅。在此，向高老师对我的谆谆教诲致以诚挚的谢意，感谢高老师对我学习和生活上的帮助。

感谢于丽梅老师对我学习和工作的关心。

师弟李玢热心参与论文实验，贾晓珑、李洪奎、刘日平在实验和生活上给我的有益建议，在此表示感谢。

衷心感谢同学范丹丹、郭可锐在论文写作过程的帮助。

感谢姜武辉、程国斌、陈慧玉、朱阳春、王哲峰、黄永鑫、石奇勋、陈涛在三年的学生生涯对我的支持。

感谢我的家人多年来对我学习和生活的照顾！