



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101353338 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200810040465.4

(22) 申请日 2008.07.10

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

专利权人 日立化成工业株式会社

(72) 发明人 姜学松 印杰 村上泰治 锻治诚

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C07D 311/16 (2006.01)

C07H 15/26 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0424525 A1, 1991.05.02, 全文.

WO 2008006050 A2, 2008.01.10, 全文.

JP 2002113953 A, 2002.04.16, 全文.

Yu, Haitao

Mizufune, Hideaki

Uenaka, Koichi

Moritoki, Tatsuya. Synthesis

and properties of coumarin-derived organogelators. 《Tetrahedron》. 2005, 第 61 卷 (第 37 期), 8932 - 8938.

Bedia, Carmen

Casas, Josefina

Garcia, Virginie

Levade, Thierr. Synthesis of a novel ceramide analogue and its use in a high-throughput fluorogenic assay for ceramidases. 《ChemBioChem》. 2007, 第 8 卷 (第 6 期), 642-648.

审查员 韩镭

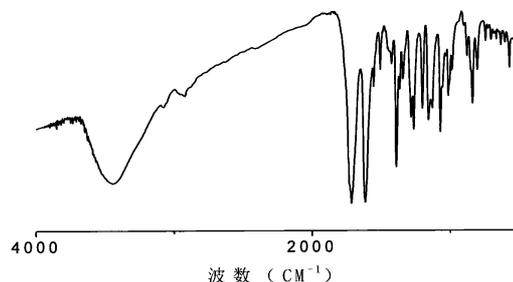
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

糖胺改性的水溶性香豆素酮衍生物及其制备方法

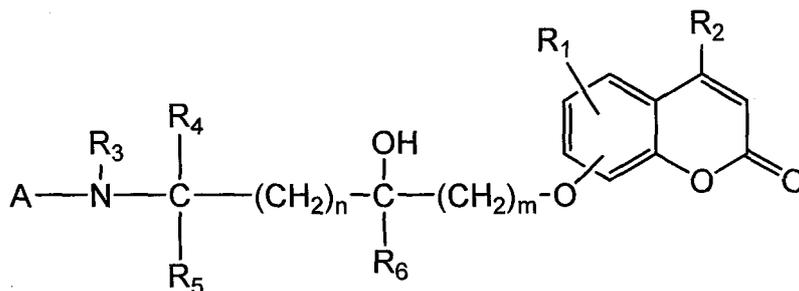
(57) 摘要

本发明提供了一种糖胺改性的水溶性香豆素酮衍生物及其制备方法,制得的化合物结构式中: R₁选自氢、卤素、C1-C22 烷基或烷氧基;R₂选自取代或未取代的苯基、卤代 C1-C4 烷基或 C1-C10 烷基;R₃选自氢或羟基取代或未取代的 C1-C10 烷基;R₄、R₅和 R₆各自选自氢、C1-C4 烷基或卤素;A 为糖基;上述取代基选自 C1-C4 的烷基、卤素和 C1-C4 烷氧基;n 是 0 到 4 之间的整数;m 是 1 到 4 之间的整数。本发明制得的衍生物具有油溶性香豆素酮光敏剂的原有的光敏性和生物相容性,可用于制备水性涂料。



CN 101353338 B

1. 一种具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物,其特征在于结构式为:



式中:

R₁ 选自氢、卤素、C1-C4 烷基或烷氧基;

R₂ 选自苯基、氟代 C1-C4 烷基或 C1-C4 烷基;

R₃ 选自氢或 C1-C4 烷基;

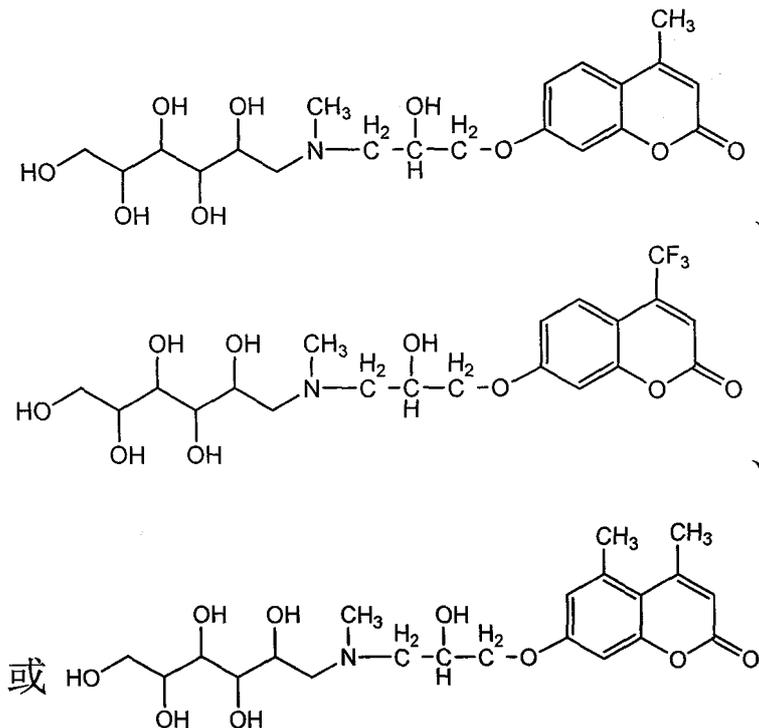
R₄、R₅ 和 R₆ 各自选自氢、C1-C4 烷基或卤素;

A 选自 HOCH₂CH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₂-;

n 是 0 到 4 之间的整数;

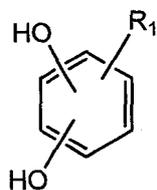
m 是 1 到 4 之间的整数。

2. 如权利要求 1 所述的香豆素酮衍生物,其特征在于其结构式为:



3. 一种制备权利要求 1 所述的水溶性香豆素酮衍生物的方法,其特征在于包括以下步骤:

(a) 使下式所示的二酚化合物与 R₂C(O)CH₂COOCH₂CH₃ 反应,形成羟基香豆素酮,



糖胺改性的水溶性香豆素酮衍生物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水溶性香豆素酮及其制备方法,特别涉及一种糖胺改性的水溶性香豆素酮衍生物及其制备方法。

背景技术

[0002] 香豆素酮是一类植物次生的代谢产物,广泛存在于各种豆科植物中,该类化合物拥有许多重要的功能,其中之一是用于光化学技术中的光敏剂和激光染料。紫外光固化技术在光固化涂料、光刻胶、光固化油墨、电子封装材料、粘合剂、光盘复制、纸张上光等工业领域上的广泛应用,显示了良好的发展前景。香豆素酮作为一类重要的光敏剂,广泛应用于各种涂料、感光干膜中,具有非常好的光敏性能。但是,商业上大量用作高效光敏剂的香豆素酮(Coumarin 103 等)不是水溶性的,这限制了香豆素酮在水溶性体系中的应用。

[0003] 随着人们环保意识的增强,水溶性光敏剂在水性涂料等领域应用广泛,是近几年光敏剂领域研究的热点。对于原有的高效油溶性香豆素酮光敏剂来说,怎样在不降低其光敏性和生物相容性的基础上开发出水溶性的香豆素酮,成为香豆素酮光敏剂研究的焦点。

[0004] 中国发明专利 CN1245407C 公开了一种藤黄酸类化合物的复合物。该文献指出,由于藤黄酸类化合物的水溶解度极小,影响了它们的药用价值。因此,该发明提出了一种藤黄酸类化合物与葡萄糖胺类化合物的复合物,它具有较好的水溶性,从而提高了藤黄酸类化合物的利用效果。

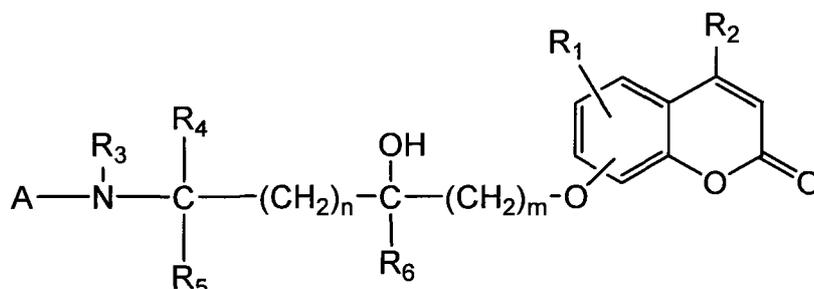
[0005] 但是,现有技术中并没有报道提高香豆素酮水溶性的方法。因此,本领域中急需开发一种香豆素酮衍生物,其同时具有较好的光敏性、生物相容性以及水溶性。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种糖胺改性的水溶性香豆素酮衍生物及其制备方法,制得的香豆素酮衍生物具有良好的水溶性,同时能保持香豆素酮原有的光敏性等性能。

[0007] 为实现这一目的,本发明将糖胺基团引入到香豆素酮分子中,所得的具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物结构式如下式(1)所示:

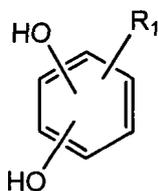
[0008]



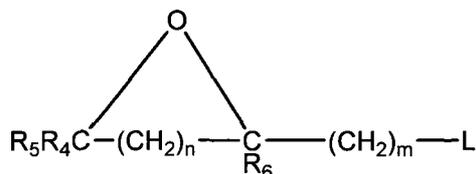
[0009] 式(1)

[0010] 其中:

- [0011] R_1 选自氢、卤素、C1-C22 烷基或烷氧基；
 [0012] R_2 选自取代或未取代的苯基、卤代 C1-C4 烷基或 C1-C10 烷基；
 [0013] R_3 选自氢或羟基取代或未取代的 C1-C10 烷基；
 [0014] R_4 、 R_5 和 R_6 各自选自氢、C1-C4 烷基或卤素；
 [0015] A 为糖基；
 [0016] 上述取代基选自 C1-C4 的烷基、卤素和 C1-C4 烷氧基；
 [0017] n 是 0 到 4 之间的整数；
 [0018] m 是 1 到 4 之间的整数。
 [0019] 本发明提供的具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物的制备方法包括以下步骤：
 [0020] (a) 使式 (2) 所示的二酚化合物与 $R_2C(O)CH_2COOCH_2CH_3$ 反应，形成羟基香豆素酮，
 [0021]



- [0022] 式 (2)
 [0023] 其中 R_1 选自氢、卤素、C1-C22 烷基或烷氧基，
 [0024] R_2 选自取代或未取代的苯基、卤代 C1-C4 烷基或 C1-C10 烷基，
 [0025] 上述取代基选自 C1-C4 的烷基、卤素和 C1-C4 烷氧基；
 [0026] (b) 将步骤 (a) 所得羟基香豆素酮与下式 (3) 所示的卤代环氧化物反应，形成含环氧基团的香豆素酮，
 [0027]



- [0028] 式 (3)
 [0029] 式中 :L 选自卤素；
 [0030] R_4 、 R_5 和 R_6 各自选自氢、C1-C4 烷基或卤素；
 [0031] n 是 0 到 4 之间的整数；
 [0032] m 是 1 到 4 之间的整数；
 [0033] (c) 使步骤 (b) 得到的含环氧基团的香豆素酮与下式 (4) 表示的糖胺化合物反应，形成具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物，
 [0034] ANR_3H (4)
 [0035] 式中 :A 选自糖基，
 [0036] R_3 选自氢或羟基取代或未取代的 C1-C10 烷基。
 [0037] 本发明所得具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物具有油性香豆素酮光敏剂的原有特性，具有较好的光敏性和生物相容性，可用于制备水性涂料。

附图说明

[0038] 图 1 是实施例 1 所得具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物的红外光谱。

[0039] 图 2 是实施例 1 所得具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物的核磁氢谱。

具体实施方式

[0040] 在本发明中,除非另有说明,“烷基”指 C1-C10 的取代或未取代、直链或支链烷基,较好是 C1-C8、更好具有 C1-C6、最好是 C1-C4 的取代或未取代、直链或支链烷基。

[0041] 在本发明中,除非另有说明,“烷氧基”指 C1-C10 的取代或未取代、直链或支链烷基,较好是 C1-C8、更好是 C1-C6、最好是 C1-C4 的取代或未取代、直链或支链烷基。

[0042] 在本发明中,除非另有说明,“卤”或“卤素”指氟、氯、溴和 / 或碘。

[0043] 在本发明中,除非另有说明,“卤代”表示被一个或多个卤原子取代,例如一卤代、二卤代、全卤代(例如全氟)等。

[0044] 在本发明中,除非另有说明,“芳香基”或“芳基”指具有 C6-C20 的取代或未取代芳香族基团,较好是 C6-C16、更好是 C6-C14、最好是 C6-C10 的取代或未取代的芳香族基团。

[0045] 在本发明中,除非另有说明,“糖基”表示糖分子失去一个氢原子、羟基或醛基所形成的基团。

[0046] 在本发明中,除非另有说明,“糖”表示单糖和 / 或多糖,例如二糖、三糖等。

[0047] 在本发明中,除非另有说明,“单糖”表示具有例如 3 到 10 个碳原子的糖,例如丙糖、戊糖和己糖等。

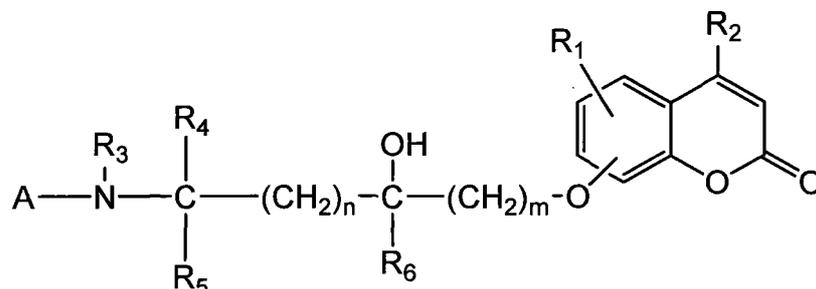
[0048] 在本发明中,除非另有说明,“取代基”选自烷基、卤素、烷氧基和芳基。

[0049] 在本发明中,除非另有说明,百分含量以及份都表示重量。

[0050] 除非另有所述,本发明所述的所有较佳技术方案可以任意方式组合,组合而成的这些技术方案均包括在本发明所要求保护的范围内。

[0051] 本发明一方面提供了一种具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物,其结构式如下式 (1) 所示:

[0052]



[0053] 式 (1)

[0054] 其中:

[0055] R_1 选自氢、卤素、C1-C22 烷基或烷氧基;

[0056] R_2 选自取代或未取代的苯基、卤代 C1-C4 烷基或 C1-C10 烷基;

[0057] R_3 选自氢或羟基取代或未取代 C1-C10 烷基;

[0058] R_4 、 R_5 和 R_6 各自选自氢、C1-C4 烷基或卤素;

[0059] A 为糖基；

[0060] 上述取代基选自 C1-C4 的烷基、卤素和 C1-C4 烷氧基；

[0061] n 是 0 到 4 之间的整数；

[0062] m 是 1 到 4 之间的整数。

[0063] 在本发明的式 (1) 化合物中, R₁ 选自氢、卤素、C1-C22 烷基或烷氧基。在本发明的一个优选实例中, 所述卤素选自氟、氯、溴和碘。在本发明的另一个优选实例中, 所述卤素选自氟和氯。在本发明的一个优选实例中, R₁ 选自 C1-C22 烷基和 / 或烷氧基, 较好选自 C1-C16 烷基和 / 或烷氧基, 更好选自 C1-C8 烷基和 / 或烷氧基, 最好选自 C1-C4 烷基和 / 或烷氧基。

[0064] 在本发明的一个优选实例中, R₁ 选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基。在本发明的另一个优选实例中, R₁ 选自氢和甲基。

[0065] 在本发明的式 (1) 化合物中, R₂ 选自取代或未取代的苯基、卤代 C1-C4 烷基或 C1-C10 烷基。在本发明的一个优选实例中, 所述取代苯基表示由一个或多个取代基取代的苯基, 较好是由一个或两个取代基取代的苯基。在本发明的一个优选实例中, R₂ 选自卤代 C1-C4 烷基, 较好选自卤代甲基。在本发明的另一个优选实例中, R₂ 选自 C1-C10 烷基, 较好选自 C1-C8 烷基, 更好选自 C1-C6 烷基, 最好选自 C1-C4 烷基。在本发明的一个优选实例中, 所述卤素选自氟、氯、溴或碘。

[0066] 在本发明的一个优选实例中, R₂ 选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基和三氯甲基。在本发明的另一个优选实例中, R₂ 选自甲基和三氟甲基。

[0067] 在本发明的式 (1) 化合物中, R₃ 选自氢或羟基取代或未取代的 C1-C10 烷基。在本发明的一个优选实例中, R₃ 选自 C1-C10 烷基, 较好选自 C1-C8 烷基, 更好选自 C1-C6 烷基, 最好选自 C1-C4 烷基。

[0068] 在本发明的一个优选实例中, R₃ 选自甲基、乙基、正丙基和正丁基。在本发明的另一个优选实例中, R₃ 选自甲基。

[0069] 在本发明的式 (1) 化合物中, R₄、R₅ 和 R₆ 各自选自氢、C1-C4 烷基和卤素。在本发明的一个优选实例中, R₄、R₅ 和 R₆ 各自是氢。在本发明的另一个优选实例中, R₄、R₅ 和 R₆ 各自选自甲基、乙基、正丙基和正丁基。在本发明的另一个优选实例中, R₄、R₅ 和 R₆ 各自选自氟、氯、溴和碘。

[0070] 在本发明的式 (1) 化合物中, A 是糖基。在本发明的一个优选实例中, A 选自多糖基和单糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自二糖基、三糖基、淀粉基、纤维素基和壳多糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自丙糖基、丁糖基、戊糖基、己糖基和庚糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自葡萄糖基、半乳糖基、甘露糖基、果糖基和山梨糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自 D- 葡萄糖基、D- 半乳糖基、D- 甘露糖基、D- 果糖基和 D- 山梨糖基。

[0071] 在本发明的一个优选实例中, A 选自 HOCH₂CH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₂-、HOCH₂CH₁OHCH₁OHCH₁OHCH(CH=O)-、-CH₂CH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₁OHCHO。在本发明的另一个优选实例中, A 选自 HOCH₂CH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₁OHCH₂-。

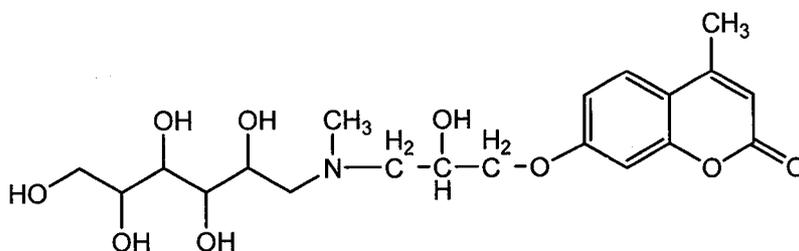
[0072] 在本发明的式 (1) 化合物中, n 是 0 到 4 的整数, 较好是 0 到 3 的整数, 更好是 0 到

2 的整数,最好是零。

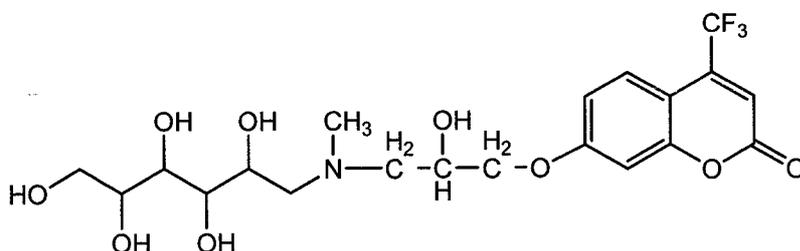
[0073] 在本发明的式 (1) 化合物中,m 是 1 到 4 的整数,较好是 1 到 3 的整数,更好是 1 到 2 的整数,最好是 1。

[0074] 在本发明的式 (1) 化合物中,所述具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物较好是如下化合物:

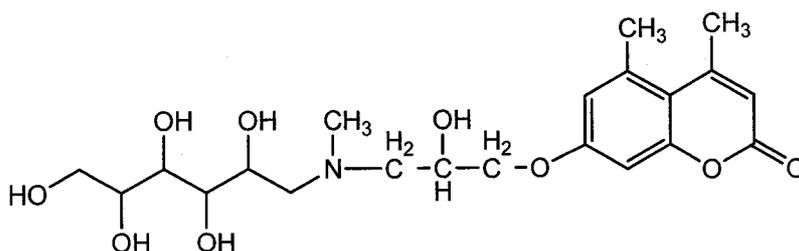
[0075]



[0076]



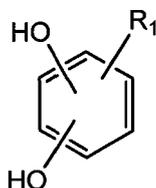
[0077]



[0078] 本发明另一方面提供了一种制备具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0079] (a) 使式 (2) 所示的二酚化合物与 R₂C(O)CH₂COOCH₂CH₃ 反应,形成羟基香豆素酮,

[0080]



[0081] 式 (2)

[0082] 其中 R₁ 选自氢、卤素、C1-C22 烷基或烷氧基,

[0083] R₂ 选自取代或未取代的苯基、卤代 C1-C4 烷基或 C1-C10 烷基,

[0084] 上述取代基选自 C1-C4 的烷基、卤素和 C1-C4 烷氧基;

[0085] (b) 将步骤 (a) 所得羟基香豆素酮与下式 (3) 所示的卤代环氧化物反应,形成含环氧基团的香豆素酮,

[0086]

比通常为 2 : 1-1 : 10, 较好为 1 : 1-1 : 6, 更好为 1 : 1-1 : 5, 最好为 1 : 1-1 : 3。

[0104] 在本发明的方法中, 步骤 (a) 所述的反应通常可加入催化剂进行催化。该催化剂在本领域中是常规的, 本领域的普通技术人员根据本发明的描述再结合其专业知识可以直接知道哪些催化剂可用于本发明中。在本发明的优选实例中, 所述催化剂包括无机酸和有机酸, 具体包括硫酸、盐酸、碳酸、硝酸、乙酸、草酸和酒石酸。

[0105] 在本发明的方法中, 对于步骤 (a) 的反应温度并没有具体限定。但是, 为了加快反应进程, 步骤 (a) 所述的反应通常在加热的条件下进行。通常, 所述反应温度为 40-150°C, 较好为 50-100°C, 更好为 50-90°C, 最好为 50-80°C。

[0106] 在本发明的方法中, 步骤 (a) 所述反应进行的时间并没有具体的规定。一般情况下, 反应时间越长产率越高。但是, 所述反应时间通常为 1-24 小时, 较好为 2-20 小时, 更好为 4-10 小时, 最好为 6 小时。

[0107] 在本发明的方法中, R_4 、 R_5 和 R_6 各自选自氢、C1-C4 烷基和卤素。在本发明的一个优选实例中, R_4 、 R_5 和 R_6 各自是氢。在本发明的另一个优选实例中, R_4 、 R_5 和 R_6 各自选自甲基、乙基、正丙基和正丁基。在本发明的另一个优选实例中, R_4 、 R_5 和 R_6 各自选自氟、氯、溴和碘。

[0108] 在本发明的方法中, n 是 0 到 4 的整数, 较好是 0 到 3 的整数, 更好是 0 到 2 的整数, 最好是零。

[0109] 在本发明的方法中, m 是 1 到 4 的整数, 较好是 1 到 3 的整数, 更好是 1 到 2 的整数, 最好是 1。

[0110] 在本发明方法的步骤 (b) 中, 所述式 (3) 化合物较好是 1,2-环氧氯丙烷、1,2-环氧氟丙烷、1,2-环氧溴丙烷、1,2-环氧碘丙烷、1,2-环氧溴丁烷、1,2-环氧氯丁烷、1,2-环氧碘丁烷、1,2-环氧氟丁烷、1,3-环氧碘丙烷、1,3-环氧溴丁烷、1,3-环氧氯丁烷、1,3-环氧碘丁烷、1,3-环氧氟丁烷。

[0111] 在本发明的方法中, 步骤 (b) 所述的反应是在有机溶剂中进行的。所述溶剂是常规的, 本领域的普通技术人员在阅读本申请的说明书再结合其专业知识可以直接得到哪些有机溶剂可用于本发明。在本发明的优选实例中, 所述有机溶剂选自甲醇, 乙醇, 丙醇, 丙酮, 丁酮, 环己酮, 氯仿, 苯, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 二甲亚砜、甲苯或二甲苯。

[0112] 在本发明的方法中, 式 (3) 化合物与羟基香豆素酮的重量比为 1 : 0.25-1 : 20, 较好为 1 : 0.5-1 : 15, 更好为 1 : 0.5-1 : 10, 最好为 1 : 0.5-1 : 5。

[0113] 在本发明的方法中, 对于步骤 (b) 的反应温度并没有具体限定。但是, 为了加快反应进程, 步骤 (b) 一般在加热的条件下进行。通常, 反应温度为 40-200°C, 较好为 50-150°C, 更好为 60-100°C。

[0114] 在本发明的方法中, 步骤 (b) 所述反应的进行时间并没有具体限制。一般情况下, 反应时间越长, 产率越高。但是, 所述反应时间通常为 1-48 小时, 较好为 2-36 小时, 更好为 2-24 小时, 最好为 4-12 小时。

[0115] 在本发明的方法中, A 是糖基。在本发明的一个优选实例中, A 选自多糖基和单糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自二糖基、三糖基、淀粉基、纤维素基和壳多糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自丙糖基、丁糖基、戊糖基、己糖基和庚糖基。在本发明的另一个优选实例中, A 选自葡萄糖基、半乳糖基、甘露糖基、果糖基和山梨糖基。在本发明

的另一个优选实例中, A 选自 D- 葡萄糖基、D- 半乳糖基、D- 甘露糖基、D- 果糖基和 D- 山梨糖基。

[0116] 在本发明的优选实例中, A 选自 $\text{HOCH}_2\text{CH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}_2-$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}(\text{CHO})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCH}_1\text{OHCHO}$ 。

[0117] 在本发明的方法中, R_3 选自氢或羟基取代或未取代的 C1-C10 烷基。在本发明的优选实例中, R_3 选自 C1-C10 烷基, 较好选自 C1-C8 烷基, 更好选自 C1-C6 烷基, 最好选自 C1-C4 烷基。

[0118] 在本发明的优选实例中, R_3 选自甲基、乙基、正丙基和正丁基。

[0119] 在本发明的方法中, 所述式 (4) 化合物较好是葡甲胺、葡乙胺、葡丙胺、葡丁胺、 α -D- 葡萄糖胺和 α -D- 半乳糖胺。在本发明的一个优选实例中, 所述式 (4) 化合物为甲基葡萄糖胺 (葡甲胺)。

[0120] 在本发明的方法中, 所述步骤 (c) 通常是在有机溶剂中进行的。所述有机溶剂是常规的, 本领域的普通技术人员根据本申请说明书的描述再结合其专业知识可以直接知道哪些有机溶剂可用于本发明中。在本发明的优选实例中, 所述有机溶剂包括甲醇, 乙醇, 丙醇, 丙酮, 丁酮, 环己酮, 氯仿, 苯, 二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, 二甲亚砜、甲苯或二甲苯。

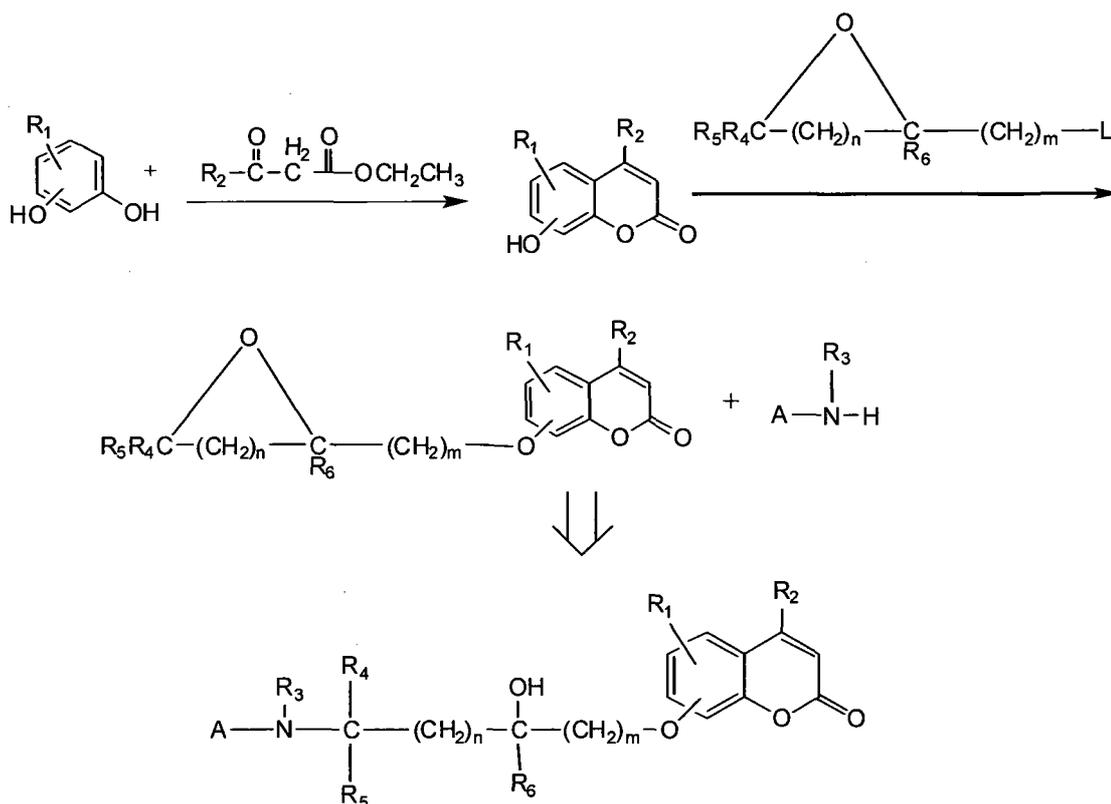
[0121] 在本发明的方法中, 所述步骤 (c) 中含有环氧基团的香豆素酮与式 (4) 化合物的重量比一般为 1 : 0.5-1 : 20, 较好为 1 : 1-1 : 15, 更好为 1 : 1-1 : 10, 最好为 1 : 1-1 : 5。

[0122] 在本发明的方法中, 步骤 (c) 所述反应进行的时间并没有具体限定。一般情况下, 反应时间越长, 产率越高。但是, 所述反应时间通常为 0.5-48 小时, 较好为 1-36 小时, 更好为 1-20 小时, 最好为 1-12 小时。

[0123] 在本发明的方法中, 对于步骤 (c) 的反应温度并没有具体限定。但是, 为了加快反应进程, 步骤 (c) 一般在加热的条件下进行。通常, 反应温度为 40-200°C, 较好为 50-150°C, 更好为 60-100°C。

[0124] 本发明制备物的整个反应方程式可如下表示:

[0125]



[0126] 本发明另一个方面提供了一种可光固化的组合物,所述组合物包含本发明所述的具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物。

[0127] 在本发明中,所述可光固化组合物还可包含可光固化的单体。所述可光固化的单体是常规的,本领域的普通技术人员根据本发明的描述可以直接得到哪些可光固化单体可用于本发明中。在本发明的一个优选实例中,所述可光固化单体包括水溶性的可光固化单体。在本发明的另一个优选实例中,所述可光固化单体包括水溶性可光固化的不饱和单体,例如(甲基)丙烯酰胺、甲基双丙烯酰胺和水性聚酯、聚丙烯酸酯和聚氨酯高分子基体。

[0128] 在本发明的可光固化组合物中,还可以包括本领域中已知的其他组分,例如共引发剂、链转移剂、阻聚剂等等。

[0129] 本发明还提供了本发明所述具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物在水性涂料中的用途。

[0130] 本发明所得具有糖胺基团的水溶性香豆素酮衍生物,由于含有水溶性基团葡萄糖胺,使得香豆素酮具有良好的水溶性,拓展了香豆素酮作为光敏剂在水性体系中的应用。

[0131] 下面结合实施例详细说明本发明,这些实施例只是用于举例说明的目的,并没有限制本发明的范围。

[0132] 实施例 1

[0133] 将 11g (0.1mol) 间苯二酚溶于 20ml 的 1,4-二氧六环中,然后在所得溶液中加入 2ml 硫酸。接着,在上述溶液中滴入 13g (0.1mol) 乙酰乙酸乙酯,滴加完毕后将反应混合物升温到 60℃,并反应 6 小时。反应完成后,冷却反应混合物析出白色沉淀,然后过滤沉淀,并用 1:1 的水/乙醇洗涤滤饼,再用冷水洗涤数次。将所得滤饼在乙醇中重结晶,得到 4-甲基-7-羟基香豆素酮,产率为 85%。

[0134] 将 1.8g (0.01mol) 4-甲基-7-羟基香豆素酮溶于 20ml 的环己酮中,然后在所得

溶液中加入 4g 无水碳酸钾和 10ml 环氧氯丙烷。接着,使所得反应混合物在 80℃ 反应 4 小时,然后在 135℃ 回流 6 小时。反应结束后,用水洗涤有机相并用无水氯化钙干燥,然后抽干有机相。将所得残渣在乙醇中重结晶,得到含环氧基团的香豆素酮,产率为 50%。然后将 2.3g (0.01mol) 的含环氧基团的香豆素酮和 3g (0.015mol) 的甲基葡萄糖胺溶于 100ml 的甲醇中,于 80℃ 反应 12 小时后,抽干溶剂。将所得残渣在乙醇中重结晶得到水溶性的含有葡萄糖胺基团的香豆素酮,产率为 80%。

[0135] $^1\text{H NMR}$ ([d6]DMSO, 400MHz) : $\delta = 6.2-7.7$ (苯环), 4.82 (-OH), 4.10-3.30 (-OCH₂, -OCH), 2.62-2.41 (-NCH₃, -CH₃), 具体参见图 2。

[0136] FT-IR(KBr) : 3400 (O-H), 2931 (C-H), 1708cm⁻¹ (C = O), 具体参见图 1。

[0137] 实施例 2

[0138] 将 11g (0.1mol) 间苯二酚在溶于 20ml 的 1,4-二氧六环中,然后在所得溶液中加入 2ml 硫酸。接着,在上述溶液中滴入 18.4g (0.1mol) 的三氟乙酰乙酸乙酯,滴加完毕后将反应混合物升温到 60℃,并反应 6 小时。反应完成后,冷却反应混合物析出白色沉淀,过滤沉淀,并用 1 : 1 的水 / 乙醇洗涤滤饼,再用冷水洗涤数次。将所得滤饼在乙醇中重结晶,得到 4-三氟甲基-7-羟基香豆素酮,产率为 86%。

[0139] 将 2.4g (0.01mol) 4-三氟甲基-7-羟基香豆素酮溶于 20ml 的环己酮中,然后在所得溶液中加入 4g 无水碳酸钾和 10ml 环氧氯丙烷。接着,使所得反应混合物在 80℃ 下反应 2 小时,然后在 135℃ 下回流 6 小时。反应结束后,用水洗涤有机相并用无水氯化钙干燥,然后抽干有机相。将所得残渣在乙醇中重结晶,得到含环氧基团的香豆素酮,产率为 48%。然后将 2.8g (0.01mol) 的含环氧基团的香豆素酮和 3g (0.015mol) 的甲基葡萄糖胺溶于 100ml 的甲醇中,于 80℃ 反应 12 小时后,抽干溶剂。将所得残渣在乙醇中重结晶得到水溶性的含有葡萄糖胺基团的香豆素酮,产率为 82%。

[0140] $^1\text{H NMR}$ ([d6]DMSO, 400MHz) : $\delta = 6.2-7.7$ (苯环), 4.82 (-OH), 4.10-3.30 (-OCH₂, -OCH), 2.62-2.41 (-NCH₃)。

[0141] FT-IR(KBr) : 3400 (O-H), 2931 (C-H), 1708cm⁻¹ (C = O)。

[0142] 实施例 3

[0143] 将 12g (0.1mol) 3,5-二羟基甲苯在溶于 20ml 的 1,4-二氧六环中,然后在所得溶液中加入 2ml 硫酸。接着,在上述溶液中滴入 13g (0.1mol) 的乙酰乙酸乙酯,滴加完毕后将反应混合物升温到 60℃,并反应 6 小时。反应完成后,冷却反应混合物析出白色沉淀,然后过滤沉淀,并用 1 : 1 的水 / 乙醇洗涤,再用冷水洗涤数次。将所得滤饼在乙醇中重结晶,得到 4,5-二甲基-7-羟基香豆素酮,产率为 86%。

[0144] 将 1.9g (0.01mol) 4,5-二甲基-7-羟基香豆素酮溶于 20ml 的环己酮中,然后在所得溶液中加入 4g 无水碳酸钾和 10ml 环氧氯丙烷。接着,使所得反应混合物在 80℃ 反应 2 小时,然后在 135℃ 下回流 6 小时。反应结束后,用水洗涤有机相并用无水氯化钙干燥,抽干有机相。将所得残渣在乙醇中重结晶,得到含环氧基团的香豆素酮,产率为 50%。然后将 2.4g (0.01mol) 的含环氧基团的香豆素酮和 3g (0.015mol) 的甲基葡萄糖胺溶于 100ml 的甲醇中,于 80℃ 反应 12 小时后,抽干溶剂。将所得残渣在乙醇中重结晶得到水溶性的含有葡萄糖胺基团的香豆素酮,产率为 80%。

[0145] $^1\text{H NMR}$ ([d6]DMSO, 400MHz) : $\delta = 6.2-7.7$ (苯环), 4.82 (-OH),

4. 10-3. 30(-OCH₂, -OCH), 2. 62-2. 41(-NCH₃)。

[0146] FT-IR(KBr) :3400(O-H), 2931(C-H), 1708cm⁻¹(C = O)。

[0147] 实施例 4 水溶性测定

[0148] 实施例 1 所得的香豆素酮衍生物在水 (pH 值 4.0-7.0) 中的溶解度为 0. 001-0. 05g。

[0149] 实施例 5 光引发水溶性单体速度测定

[0150] 测试配方 :

[0151] 丙烯酰胺的水溶液 :2. 0mol/L

[0152] 共引发剂甲基二乙醇胺 : 2×10^{-3} mol/L

[0153] 光敏剂为实施例 1 中的香豆素酮 : 2×10^{-3} mol/L

[0154] 测试条件 :取 5mg 样品置于坩锅中, 采用 photo-DSC (DSC6200, SeikoInstrument Inc) 进行测试, 高压汞灯为光源, 光强为 50mW/cm²。在光照聚合的过程中, 所释放的热量与转化的单体成正比, 因此反应程度或转化率可以通过所释放的热量来确定, 由下式表示 :

$$[0155] \quad C = \Delta H_t / \Delta H_0^{theor}$$

[0156] 其中 ΔH_t 是反应时间 t 释放的热量, ΔH_0^{theor} 反应完全时所释放的总的热量。反应速度可以通过转化率对时间的导数得出, 如下式

$$[0157] \quad R_p = dC / dt = (dH / dt) / \Delta H_0^{theor}$$

[0158] 测试结果 :最大反应速度为 0. 003S⁻¹

[0159] 实施例 6 光引发水溶性单体速度测定

[0160] 测试配方 :

[0161] 丙烯酰胺的水溶液 :2. 0mol/L

[0162] 共引发剂甲基二乙醇胺 : 2×10^{-3} mol/L

[0163] 光敏剂为实施例 2 中的香豆素酮 : 2×10^{-3} mol/L

[0164] 测试条件 :同实施例 5

[0165] 测试结果 :最大反应速度为 0. 0035S⁻¹

[0166] 实施例 7 光引发水溶性单体速度测定

[0167] 测试配方 :

[0168] 丙烯酰胺的水溶液 :2. 0mol/L

[0169] 共引发剂甲基二乙醇胺 : 2×10^{-3} mol/L

[0170] 光敏剂为实施例 3 中的香豆素酮 : 2×10^{-3} mol/L

[0171] 测试条件 :同实施例 5

[0172] 测试结果 :最大反应速度为 0. 0028S⁻¹

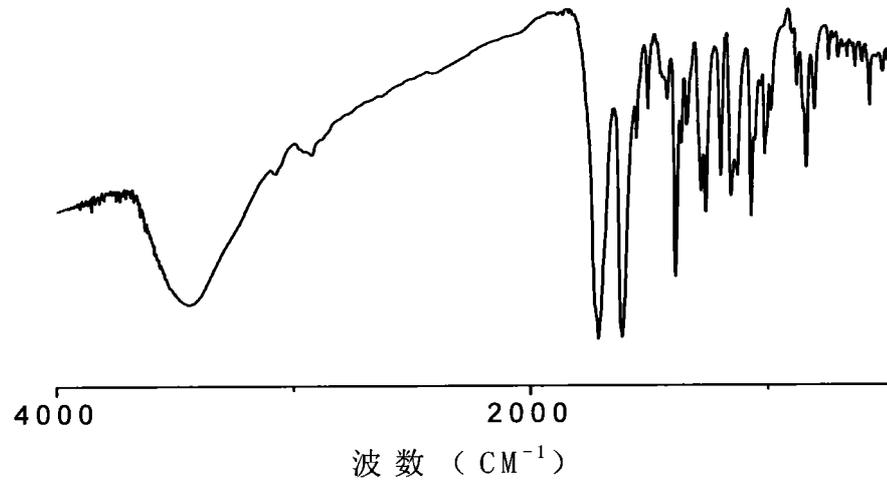


图 1

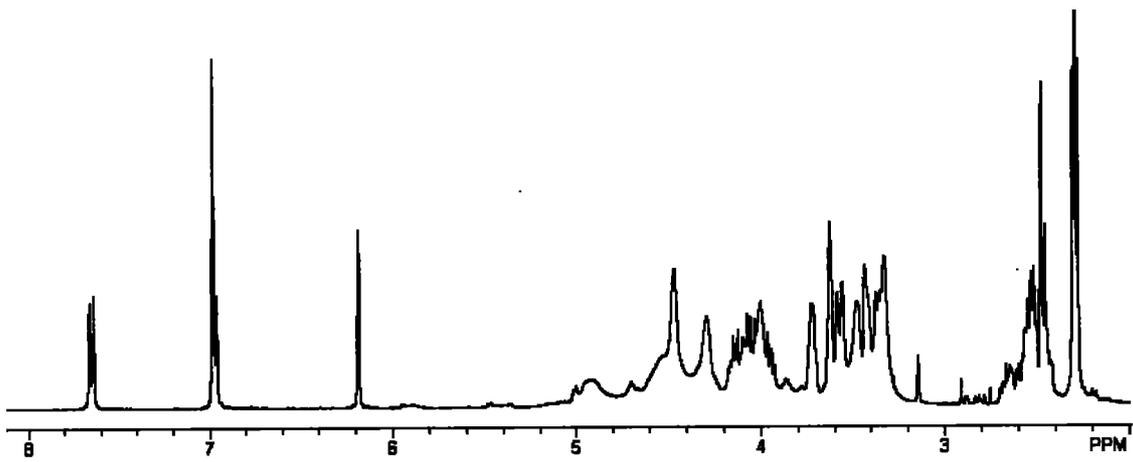


图 2