

# 光稳定剂中间体2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的合成研究

李建华, 喻红梅\*, 华平, 朱国华

南通大学化学化工学院, 江苏 南通  
Email: \*yu.hm@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月16日; 录用日期: 2021年7月30日; 发布日期: 2021年8月23日

## 摘要

采用单因素法, 以三聚氯氰、N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺和氢氧化钠为原料, 二甲苯为溶剂, 四丁基溴化铵为催化剂合成光稳定剂中间体2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪。结果表明该反应的最优工艺条件为第一阶段反应温度为5℃~8℃, 反应时间2 h, 第二阶段升温至60℃, 反应时间5 h, 原料物质的量之比n(三聚氯氰):n(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺):n(氢氧化钠) = 1:2.15:2.15, 催化剂四丁基溴化铵的用量0.20 g (相对0.05 mol三聚氯氰), 产品产率为95.61%。

## 关键词

光稳定剂, 三聚氯氰, N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺,  
2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪

# Synthetic Research of Light Stabilizer Intermediate 2-Chloro-4,6-Bis(N-Butyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Piperidinyl)-1,3,5-Triazine

Jianhua Li, Hongmei Yu\*, Ping Hua, Guohua Zhu

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu  
Email: \*yu.hm@ntu.edu.cn

Received: Jul. 16<sup>th</sup>, 2021; accepted: Jul. 30<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2021

## Abstract

The light stabilizer intermediate 2-chloro-4,6-bis(n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-1,3,5-

\*通讯作者。

文章引用: 李建华, 喻红梅, 华平, 朱国华. 光稳定剂中间体 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的合成研究[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 91-96. DOI: 10.12677/japc.2021.103009

triazine was synthesized by single factor method with cyanuric chloride, *n*-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl and sodium hydroxide as raw materials, xylene as solvent and tetrabutyl ammonium bromide as catalyst. The results showed that the optimum reaction conditions were as follows: the reaction temperature in the first stage was 5°C~8°C, the reaction time was 2 h, the temperature in the second stage was raised to 60°C, the reaction time was 5 h, the ratio of raw material  $n(\text{cyanuric chloride}):n(\text{n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidine}):n(\text{sodium hydroxide}) = 1:2.15:2.15$ , the amount of catalyst tetrabutyl ammonium bromide was 0.20 g (relative to 0.05 mol cyanuric chloride), the yield of the product was 95.61%.

## Keywords

Light Stabilizer, Cyanuric Chloride, *N*-Butyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Piperidine Amine, 2-Chloro-4,6-Bis(*N*-Butyl-2,2,6,6-Tetramethyl-4-Piperidine Amine)-1,3,5-Triazine

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

高分子材料在强光条件下极易发生降解作用,致使产品泛黄、老化甚至开裂,难以继续使用。而光稳定剂可以遮挡或吸收紫外线,减缓材料的光老化作用,大大提升高分子制品的使用寿命[1][2]。本实验研究的 2-氯-4,6-二(*N*-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪,既是合成光稳定剂的重要中间体,也可以单独用作光稳定剂,而且本身结构特别,可以合成性能优良且带有多个三嗪环的光稳定剂。所以它的制作工艺引起了很多研究人员的兴趣[3][4][5]。本文采用的工艺路线流程短、无污染,是一条绿色环保的工艺路线。

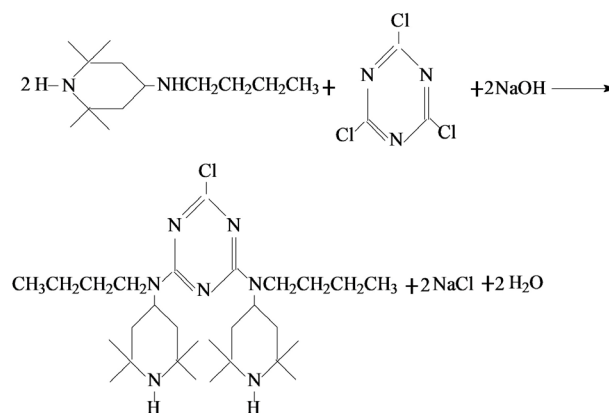
## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

*N*-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺(江苏宿迁联盛助剂)为工业品、四丁基溴化铵(上海润捷)为分析纯、三聚氯氰(Shanghai Mackin)为工业品、二甲苯(上海润捷)为分析纯、氢氧化钠(西陇科学)为分析纯。

### 2.2. 合成方法

#### 2.2.1. 合成原理



### 2.2.2. 合成步骤

将四口烧瓶放置于恒温水浴锅中,并用铁架台及夹子固定,分别安装好搅拌棒,冷凝管、恒压滴定管和温度计。准确称量 50.00 g 二甲苯,作为溶剂加入到四口烧瓶中,打开冷凝水的开关,开启搅拌,调好转速。向水浴锅中加冰控制反应温度为 5℃~8℃,再加入催化剂四丁基溴化铵、原料三聚氯氰,溶解。用恒压滴定管滴加原料 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺与二甲苯(30.00 g)混合液的 60%,反应 2 h,溶液从乳白色逐渐变为稍粘稠状黄色液体,逐渐升温至反应温度,滴加 10%氢氧化钠溶液和剩余 40%原料 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺与二甲苯的混合液,反应一段时间。上层为含产品的有机相,颜色为橙黄色,下层为无色水相。反应结束后,加入 50.00 g 热水溶解反应生成的盐及过量的氢氧化钠,倒入烧杯中用玻璃棒剧烈的搅拌,而后倒入分液漏斗中静置,分水。再次加热水洗涤,搅拌、静置、分水。将上层有机相倒入烧杯,用冰水冷却、降温,搅拌,而后使用布氏漏斗进行真空抽滤,得白色粉末即为产品。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 原料物质的量比对产率的影响

#### 3.1.1. 三聚氯氰和 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺物质的量之比对产率的影响

在四口烧瓶中加入 50.00 g 二甲苯, 9.22 g 三聚氯氰, 0.10 g 催化剂四丁基溴化铵, 原料物质的量之比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{氢氧化钠}) = 1:2.15$ , 第一阶段控制反应温度 5℃~8℃, 反应时间 2 h, 第二阶段控制反应温度 60℃, 反应时间 5 h。考察原料三聚氯氰与 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺物质的量之比分别为 1:2.05、1:2.10、1:2.15、1:2.20、1:2.25 时对产物产率的影响, 结果见表 1。

**Table 1.** Effect of raw material  $n(\text{cyanuric chloride}):n(\text{n-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidine amine})$  on yield

**表 1.** 原料  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺})$  对产率的影响

$n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺})$	产率/%
1:2.05	81.98
1:2.10	88.07
1:2.15	94.72
1:2.20	94.86
1:2.25	95.09

从表 1 可以看出随着原料摩尔比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺})$  的增加, 产品 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的产率呈上升趋势, 说明取代反应越来越彻底。但当原料的摩尔比大于 1:2.15 时, 产率上升趋势减缓, 考虑到成本等因素, 选取原料摩尔比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺}) = 1:2.15$  最为合适。

#### 3.1.2. 三聚氯氰和氢氧化钠物质的量之比对产率的影响

在四口烧瓶中加入 50.00 g 二甲苯, 9.22 g 三聚氯氰, 0.10 g 催化剂四丁基溴化铵, 原料物质的量之比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺}) = 1:2.15$ , 第一阶段控制反应温度 5℃~8℃, 反应时间 2 h, 第二阶段控制反应温度 60℃, 反应时间 5 h。考察原料物质的量之比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{氢氧化钠})$  分别为 1:2.05、1:2.10、1:2.15、1:2.20、1:2.25 时对产物产率的影响, 结果见表 2。

**Table 2.** Effect of n(cyanuric chloride):n(sodium hydroxide) on yield  
**表 2.** n(三聚氯氰):n(氢氧化钠)对产率的影响

n (三聚氯氰):n (氢氧化钠)	产率/%
1:2.10	93.41
1:2.15	94.72
1:2.20	86.61
1:2.25	83.88
1:2.30	79.33

从表 2 可以看出, 产品产率随着三聚氯氰和氢氧化钠的摩尔比不断增加而呈现出先增加后减少的趋势。因三聚氯氰与 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺反应时会生成氯化氢气体, HCl 和未反应的 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺会反应成盐大大降低其亲核性, 不利于反应的正向进行, 所以可以选用氢氧化钠作为缚酸剂。缚酸剂如果太少, 会抑制反应的进行, 而过多的氢氧化钠溶液会造成三聚氯氰的水解[6], 导致产品 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的产率降低, 故选用原料物质的量之比 n(三聚氯氰):n(氢氧化钠) = 1:2.15 最为合适。

### 3.2. 反应温度对产率的影响

在四口烧瓶中加入 50.00 g 二甲苯, 9.22 g 三聚氯氰, 0.10 g 催化剂四丁基溴化铵, 原料物质的量之比 n(三聚氯氰):n(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺):n(氢氧化钠) = 1:2.15:2.15, 第一阶段控制反应温度 5°C ~8°C, 反应时间 2 h。第二阶段反应时间为 5 h, 反应温度逐次改变, 考察反应温度分别为 50°C、55°C、60°C、65°C、70°C 时对产品产率的影响, 结果见表 3。

**Table 3.** Effect of reaction temperature on yield  
**表 3.** 反应温度对产率的影响

反应温度/°C	产率/%
50	84.16
55	85.98
60	94.72
65	89.71
70	83.59

从表 3 可以看出, 产品的产率随着反应温度的增加呈现先增大后减小的趋势。因为三聚氯氰的三嗪环上有三个 Cl 原子, 每个 Cl 原子活性不同, 第一个 Cl 原子在 0°C 左右即可被取代。且随着温度的升高, Cl 原子的活性逐渐增强, 更易被取代。但温度过高会造成第二个 Cl 原子活性也增强, 发生双取代, 故第一阶段反应选取 5°C~8°C 最为适宜。第二个 Cl 原子会在 30°C~50°C 发生取代反应, 而第三个 Cl 原子在 70°C~100°C 被取代[7], 但具体温度也和反应组分有关。此反应低于 60°C 时, 产率逐渐增加, 应该是双取代反应不够彻底, 第二个 Cl 原子未能被完全取代。但随着反应温度的不断升高, 得到的产品有泛黄的趋势。因为温度过高, 第三个 Cl 原子也被部分取代, 导致产品 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的纯度降低, 产率下降。所以 60°C 是最合适的反应温度。

### 3.3. 反应时间对产率的影响

在四口烧瓶中加入 50.00 g 二甲苯, 9.22 g (0.05 mol)三聚氯氰, 0.10 g 催化剂四丁基溴化铵, 原料物

质的量之比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺}):n(\text{氢氧化钠}) = 1:2.15:2.15$ , 控制第一阶段的反应温度为  $5^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 2 h, 第二阶段的反应温度为  $60^{\circ}\text{C}$ , 分别考察反应时间分别为 4 h、5 h、6 h、7 h、8 h 时对产品产率的影响。实验结果如表 4 所示。

**Table 4.** Effect of reaction time on yield

**表 4.** 反应时间对产率的影响

反应时间/h	产率/%
4	90.38
5	94.72
6	89.22
7	88.32
8	85.34

从表 4 可以看出, 随着反应时间的增加, 产品的产率先增加后减小, 5 h 时产率最高达到 94.72%。在反应为 4 h 时, 应该是原料 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺与原料三聚氯氰未能反应完全, 原料的转化率低, 所以产率稍低, 而随着反应时间的不断增长, 可能造成三聚氯氰及产物的水解, 或发生其他副反应, 导致产品 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的产率降低。故本实验的最佳反应时间选 5 h。

### 3.4. 催化剂用量对产率的影响

在四口烧瓶中加入 50.00 g 二甲苯, 9.22 g 三聚氯氰, 原料物质的量之比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺}):n(\text{氢氧化钠}) = 1:2.15:2.15$ , 第一阶段控制反应温度  $5^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 2 h, 第二阶段控制反应温度  $60^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 5 h。探讨催化剂四丁基溴化铵的用量分别为 0.10 g、0.15 g、0.20 g、0.25 g、0.30 g 时对产品产率的影响。实验结果见表 5。

**Table 5.** Effect of catalyst dosage on yield

**表 5.** 催化剂用量对产率的影响

催化剂用量/g	产率/%
0.10	94.72
0.15	95.16
0.20	95.61
0.25	95.76
0.30	95.89

从表 5 可以看出, 产品产率随着催化剂用量的增加也在不断增加。当催化剂用量为 0.20 g 时, 产品产率为 95.61%, 而催化剂用量继续增加时, 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的产率增加速率缓慢, 考虑到成本等因素, 故选取催化剂用量 0.20 g 最为合适。

## 4. 结论

本实验以 N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺、三聚氯氰和氢氧化钠为原料, 以四丁基溴化铵为催化剂, 在溶剂二甲苯中进行反应生成 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪。通过考察原料

物质的量之比、反应时间、反应温度和催化剂的用量等确定了最优工艺条件。最优条件为：原料物质的量之比  $n(\text{三聚氯氰}):n(\text{N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺}):n(\text{氢氧化钠}) = 1:2.15:2.15$ ，溶剂二甲苯用量 80.00 g，反应温度第一阶段  $5^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}$ ，第二阶段  $60^{\circ}\text{C}$ 。反应时间第一阶段 2 h，第二阶段 5 h。催化剂四丁基溴化胺的用量 0.20 g。产品 2-氯-4,6-二(N-丁基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶胺基)-1,3,5-三嗪的产率 95.61%。

## 参考文献

- [1] 张平安. 受阻胺类光稳定剂的合成及工业化生产[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [2] Yin, X.P., Zhang, J., Zhang, Z., *et al.* (2017) Tailoring the Desired Optical and Mechanical Performance of Polyester-Plasticized PVC Films: The Role of Different Light Stabilizers on the Photo-Degradation. *Polymers for Advanced Technologies*, **28**, 1831-1841. <https://doi.org/10.1002/pat.4069>
- [3] 胡应喜, 刘霞, 陈赤阳. 受阻胺光稳定剂的开发研究进展[J]. 北京石油化工学院学报, 2004(2): 15-22.
- [4] Ryohei, S., Yagi, M., Nozomi, O.F., *et al.* (2018) Photophysical Properties of Diethylhexyl 2,6-Naphthalate (Corapan TQ), a Photostabilizer for Sunscreens. *Photochemical & Photobiological Sciences: Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, **18**, 1556-1564.
- [5] Zhang, G.H., Zheng, H., Guo, M.Y., *et al.* (2016) A Novel Polymeric Fluorescent Brightener Agent Based on 4,4'-Diamino-Stilbene-2,2'-Disulfonic Acid-Triazine Structure: Synthesis, Characterization, Photo-Property, and Performance on Paper as Light Stabilizer, Fluorescent Brightener, and Surface-Sizing Agent. *Journal of Wood Science*, **62**, 526-536. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1580-5>
- [6] 姜泽, 鲍芑丞, 李效军, 等. 缚酸剂对合成光稳定剂 944 中间体 4,6-二氯-2-叔辛基氨基-1,3,5-三嗪的影响[J]. 精细石油化工, 2018, 35(1): 5-8.
- [7] 李惠萍, 蒋登高, 张建华, 等. 光稳定剂中间体 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪的制备[J]. 郑州大学学报(工学版), 2002(2): 20-22.