

紫外光/无机酸协同催化桐酸甲酯傅克烷基化反应的研究

周 闯^{1,2}, 张 利², 李普旺¹, 何祖宇¹, 王 超¹, 刘运浩¹, 宋书会¹, 谢木标³, 杨子明^{1*}

(1. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 海南省热带园艺产品采后生理与保鲜重点实验室, 湛江 524091; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 湛江 524001; 3. 岭南师范学院化学化工学院, 湛江 524048)

摘要:本文以紫外光作为能量来源, 利用无机酸作为催化剂, 制备了桐油基衍生物。首先将桐油与甲醇经过酯交换反应制备桐酸甲酯, 然后在紫外光的照射下, 以无机酸作为催化剂, 与间苯二酚发生傅克烷基化反应, 并通过红外光谱、紫外光谱、核磁共振波谱以及高分辨液质联用仪等对产物的结构进行了表征分析, 最后通过单因素考察催化剂、溶剂等因素对反应的影响。研究结果表明: 浓硫酸在紫外光照条件下可以催化桐酸甲酯与间苯二酚发生傅克烷基化反应, 其最适宜的浓度范围为 80%~90%; 而普通的质子酸(H_3PO_4 、 CH_3COOH)在紫外光照条件下不能催化桐酸甲酯与间苯二酚发生傅克烷基化反应。另外, 研究发现紫外光条件下的光化学反应具有反应时间短、产率高、能耗低、绿色环保的优点。

关键词:桐油; 紫外光; 无机酸; 光催化; 傅克烷基化反应

光催化是指以光作为能量的来源, 催化剂吸收一定范围波长的能量, 由基态转化为激发态, 进而引发一系列的化学反应生成新的化合物的过程, 或者转化成中间体来催化反应的进行。作为一种高效、安全、环保的洁净技术, 光催化技术不仅可以净化空气、杀菌消毒, 而且催化效果也比较明显, 因此光催化技术得到国内外广大学者的广泛关注^[1~3]。紫外光催化氧化是近年来发展的一种新技术, 主要用于氧化降解水体中有机、无机的污染物质, 如甲基橙废液、含酚废水、孔雀石绿、垃圾渗透液等, 利用紫外光超强的氧化性能, 使废水中污染物质的不饱和双键氧化、破坏等, 而关于紫外光协同无机酸催化有机反应的报道相对较少。Feng 等^[4]研究了在紫外光照条件下, 通过硫醇-烯光点击反应制备了大豆油基多元醇, 并制备了大豆油基聚氨酯膜材料。我国植物油资源非常丰富, 拥有发展生物质材料的巨大优势。通过对天然植物油脂直接反应或调配、水解等可以衍生出品种繁多的改性树脂及精细化工产品^[5,6], 并且由于植物油资源的价格相对低廉、取材方便以及可生物降解等特点, 得到人们的广泛关注, 也是可持续发展的需要。

桐油, 是从油桐种子提取而成, 具有易附着、耐酸碱、耐热、耐水、防腐、可再生^[7]、可降解^[8]等特点, 主要应用于清漆^[9]、树脂^[10]、聚氨酯^[11,12]、薄膜^[13]、涂料^[14]等方面。桐酸分子链上具有三个共轭双键, 可以发生多种化学反应, 例如: Diels-Alder 反应^[15,16]、Friedel-Crafts 烷基化反应^[17,18]、环氧开环反应^[19]、聚合反应^[20~22]、酰胺化^[23]和酯化反应^[24]等。利用桐油具有活泼双键体系的结构特点开展光化学反应历程及机理研究, 构建性能优化的桐油基光固化材料体系并实现其应用, 从而可以有效解决现有光固化材料领域可持续发展所面临的资源和环境问题, 丰富现有 UV 固化材料体系及其研究理论, 拓展桐油的应用领域, 并有助于提高植物油脂附加值, 具有重要的理论研究价值和现实意义。

本文以桐油为原料, 通过酯交换反应将高粘度的桐油转化成低分子量、低粘度桐酸甲酯, 然后在 UV 光照射下利用通过无机酸协同催化桐酸甲酯的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 并通过红外光谱、紫外光谱、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.018

收稿: 2021-11-01; 修回: 2022-04-24;

基金项目: 海南省自然科学基金(520MS094), 广东省基础与应用基础研究基金(2019A1515010714, 2022A1515011586), 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金(1630062022006, 1630062022023), 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2019KJ140)资助;

作者简介: 周闯(1992-), 男, 硕士, 助理研究员, 从事生物质高分子材料研究;

* **通讯联系人:** 杨子明, 男, 博士, 副研究员, 从事天然高分子材料改性及其应用研究。E-mail: yangziming2004@163.com.

核磁共振波谱以及高分辨液质联用仪等对产物的结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

桐油由山东绿城化工有限公司提供,工业级,纯度 $\geq 80\%$;甲醇、氢氧化钠、磷酸、乙酸、石油醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、四氢呋喃等由天津市富宇精细化工有限公司提供,分析纯,纯度 $\geq 99\%$;硝酸银、浓硫酸由国药集团化学试剂有限公司提供,分析纯,纯度 $\geq 99\%$ 。

本实验使用的仪器有恒温加热磁力搅拌器(DT-101S)、分析天平(GB204)、超声波清洗机(SB-3200DTD)、光化学反应仪(CH-UV06)(紫外波长在 300~400 nm 之间,主要集中在 365 nm)等。

1.2 实验步骤

1.2.1 桐酸甲酯的制备与提纯 桐酸甲酯通过桐油与 NaOH/甲醇溶液的酯交换反应得到的。将一定量的桐油加热至 70 °C 后,然后加入 NaOH/甲醇的混合溶液,其中甲醇:桐油(质量比)=6:1,NaOH 为桐油质量的 1%,反应 1 h 后,加入磷酸调节 pH 为中性,静置一段时间,分出下层,用去离子水蒸馏水洗涤上层液体,减压蒸馏后,用无水氯化钠干燥,然后采用硝酸银硅胶柱层析法进行分离提纯,即得到桐油甲酯,其合成反应如图 1 所示。

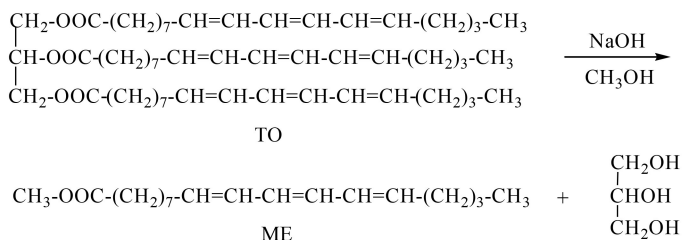


图 1 桐酸甲酯的合成反应

Figure 1 The synthetic scheme of methyl eleostearate

1.2.2 桐酸甲酯的傅克烷基化反应 将间苯二酚与桐酸甲酯按照一定的摩尔比(1:1,2:1,3:1)进行混合溶解,然后将一系列不同种类的催化剂(99.99% H_2SO_4 、90% H_2SO_4 、80% H_2SO_4 、70% H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH)与上述溶液混合均匀,置于不同功率的 UV 光下,磁力搅拌反应。最后经过蒸馏、萃取、分离、纯化得到反应产物。桐酸甲酯烷基化反应过程如图 2 所示。

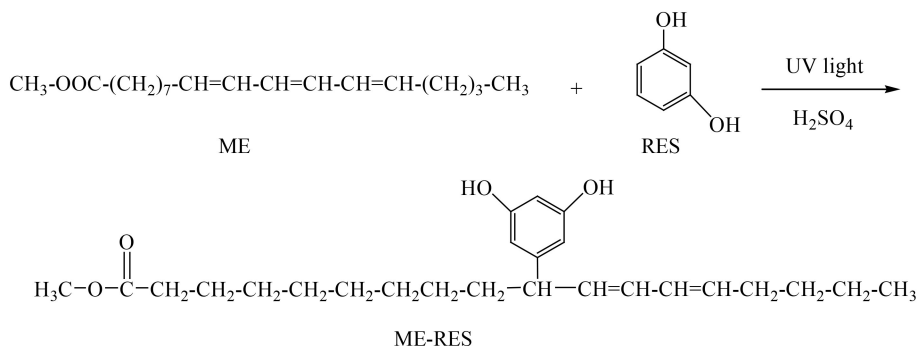


图 2 桐酸甲酯烷基化反应过程

Figure 2 The synthetic scheme of Friedel-Crafts alkylation reaction of methyl eleostearate

1.3 测试与表征

采用美国 Nicolet 公司(Thermo Nicolet Corporation)的 AVATAR 型傅里叶变换红外光谱仪上测试样品 FTIR,在波数 500~4000 cm^{-1} 的范围内扫描。采用日本岛津公司的 UV-2550 紫外可见分光光度

计测定样品的紫外可见光谱,扫描范围为 200~400 nm,以乙醇溶液作为参比溶液。采用瑞士-布鲁克公司(Bruker Biospin AG)的 600 M 核磁共振波谱仪(AV 600)对样品进行氢谱、碳谱分析,以此鉴定化合物的分子结构。采用德国 Bruker 公司的超高压液相色谱-高分辨质谱联用仪(Agilent1290/maXis impact)对样品进行鉴定分析。

2 结果与讨论

2.1 桐酸甲酯的高效液相色谱 HPLC 分析

图 3 为过柱前后桐酸甲酯的液相色谱图,从图中可以看出,过柱前粗品桐酸甲酯有多个保留时间,而过柱后桐酸甲酯主要吸收峰的保留时间在 3.99 min 处,所占的比例为 98%,由此可知桐酸甲酯经过硝酸银的硅胶柱层析后纯度得到很大提升,可以作为后续实验的原料。表 1 为过柱前的粗品桐酸甲酯在不同保留时间对应物质的含量,从表中可以看出,桐酸甲酯保留时间在 3.99 min,含量高达 95%。

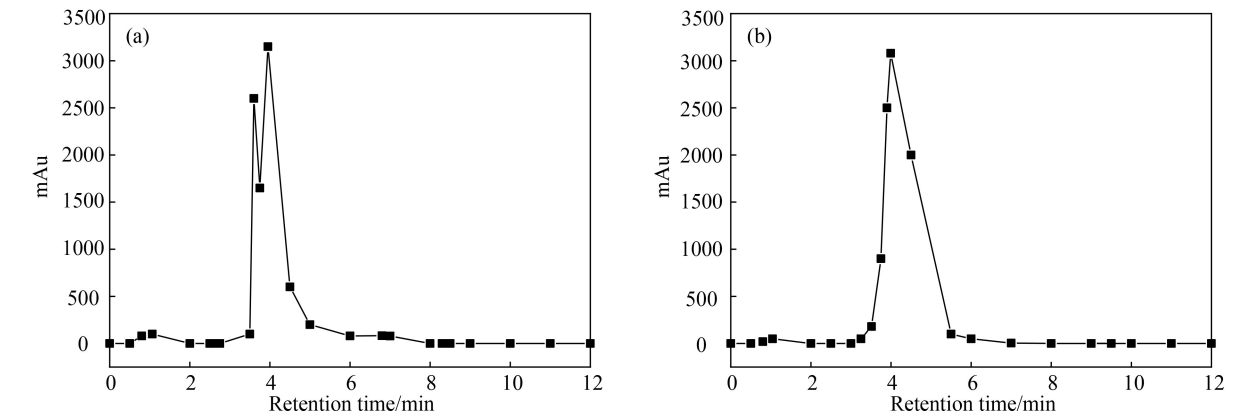


图 3 桐酸甲酯 HPLC 谱图:过柱前(a)、过柱后(b)
Figure 3 HPLC spectra of ME: before purification (a) and after purification (b)

表 1 各个保留时间所对应物质所占百分比							
Table 1 Percentages of substances at the different retention time							
保留时间(min)	1.00	3.50	3.72	3.89	3.99	7.00	7.13
相对含量(%)	0.43	0.93	0.12	2.89	95.13	0.19	0.34

2.2 桐酸甲酯烷基化产物的表征

2.2.1 红外和紫外光谱图 图 4 是桐酸甲酯(ME)、烷基化产物(ME-RES)的红外光谱图(图 4a)和紫外光谱图(图 4b)。从图 4(a)中可以看出 ME、ME-RES 均具有 2928、2855 cm^{-1} 的特征峰,其分别为 CH_2 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动,与 ME 相比,ME-RES 在 3014、993 cm^{-1} 处吸收峰的强度较弱,说明桐酸甲酯直链中的共轭双键由于参加了反应而发生强度的变化;同时还发现 ME-RES 中在 3398 cm^{-1} 处明显出现了强吸收峰,说明桐酸甲酯与间苯二酚反应产物中存在大量的酚羟基($-\text{OH}$),表明酚羟基没有参加反应;再者 ME-RES 中在 1710、1621、1513、1452 cm^{-1} 处分别出现了新的强吸收峰,其为苯环的特征吸收峰。综上可以说明烷基 ME-RES 中存在双键、酚羟基、苯环等官能团,由此可以证明桐酸甲酯分子中引入了间苯二酚结构。图 4(b)是 ME、ME-RES 的紫外光谱图,从中可以看出 ME 中在 262、271、281 nm 有强吸收带,说明其结构式中有 3 个共轭双键的存在;ME-RES 产物在 226 nm 处有强吸收带,在 282 nm 附近有中等强度吸收带,表明产物的结构中存在双键、苯环等官能团,由此也可以证明桐酸甲酯分子中引入了间苯二酚结构。这与 Zhou 等^[18]的研究结果类似,在紫外光照条件下,阳离子光引发剂三芳基硫鎓盐可以催化桐油与邻苯二酚进行傅克烷基化反应制备漆酚类似物。另外,周闯等^[25]发现

在紫外光照条件下,阳离子光引发剂三芳基硫鎓盐也可以催化环氧桐酸甲酯与乙二醇胺进行开环,制备桐油基多元醇。

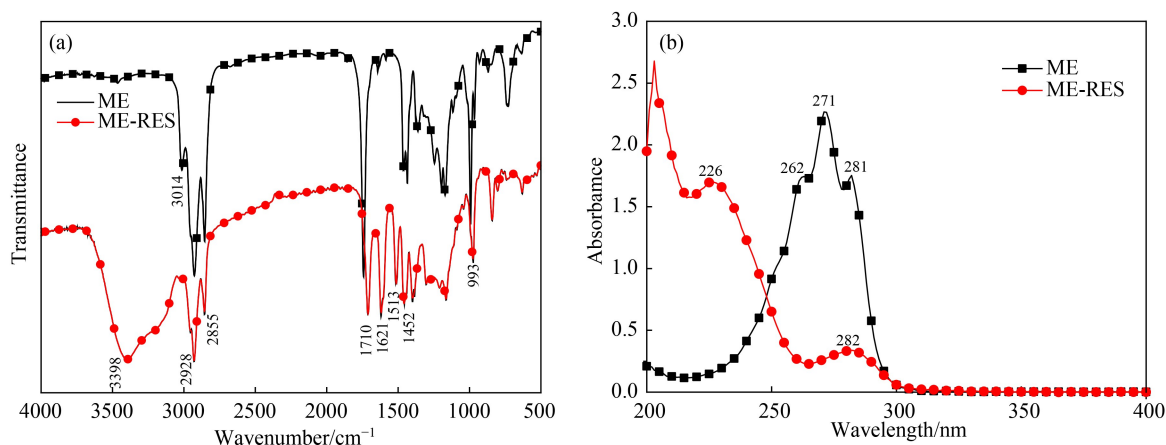


图 4 桐酸甲酯(ME)与烷基化产物(ME-RES)的红外光谱图(a)和紫外光谱图(b)

Figure 4 FTIR (a) and UV-Vis (b) spectra of ME and ME-RES

2.2.2 核磁共振谱图 图 5 为 ME-RES 与 ME 的核磁共振波谱图。从 ME-RES $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 5a)可以看出,化学位移 $\delta=8.0\sim 8.2$ 处为酚羟基的氢, $\delta=6.81$ 为苯环上的氢, $\delta=6.34, 6.01, 5.82, 5.61$ 处的强质子峰为 ME-RES 中未反应的碳碳双键 $\text{CH}=\text{CH}$ 上的氢。从 $^{13}\text{C-NMR}$ 图 5(b)的 ME-RES 谱图,化学位移 $\delta=150\sim 160, \delta=110\sim 120$ 处分别出现了的吸收峰,其为 ME-RES 长链中苯环碳的特征峰, $\delta=120\sim 140$ 处吸收峰为 ME-RES 长链中未反应双键的碳的特征峰;另外, $\delta=50\sim 60$ 处出现两个新的吸收峰,其为 CH_2 键的偏移造成的。此外,通过积分归一化可以计算出烷基化产物总的 H 原子数目为 38,总的 C 原子数目为 25,这与 ME-RES 的化学式($\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_4$)的组成一致。由此可以证明邻苯二酚结构已成功地引入到桐酸甲酯的长链中。

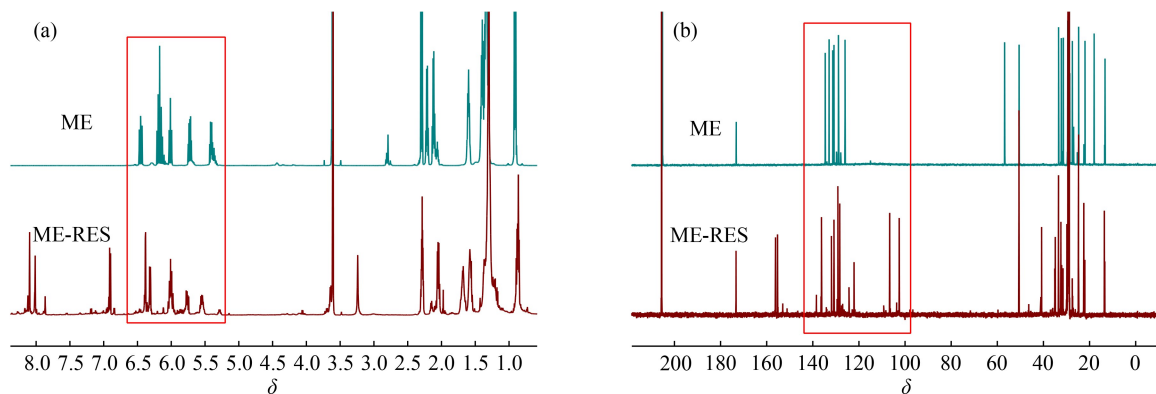


图 5 烷基化产物(ME-RES)与桐酸甲酯(ME)的核磁共振波谱图:(a) $^1\text{H-NMR}$ and (b) $^{13}\text{C-NMR}$

Figure 5 $^1\text{H-NMR}$ (a) and $^{13}\text{C-NMR}$ (b) spectra of ME and ME-RES

2.2.3 液质联用谱图 图 6 是纯化后烷基化产物的液质联用色谱图(HPLC-MS),从图 6 中可以看出在 $t=5.58$ min 有一个明显的吸收峰,对于 $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 的理论质荷比 HRMS (ESI $^+$) m/z 为 403.2848,在质谱图中可以看出在保留时间 $t=5.58$ min 所对应产物的相对分子质量为 403.2836,这与理论值都比较接近,由此可以判断间苯二酚与桐酸甲酯是按照 1:1 的摩尔比进行反应的。另外,对于 $\text{C}_{50}\text{H}_{77}\text{O}_8[2\text{M}+\text{H}]^+$ 的理论质荷比 HRMS (ESI $^+$) m/z 为 805.5618,在质谱图中可以看出在保留时间 $t=5.58$ min 所对应的相对分子质量为 805.5597,与理论值也比较接近,由此可以再次证实间苯二酚与

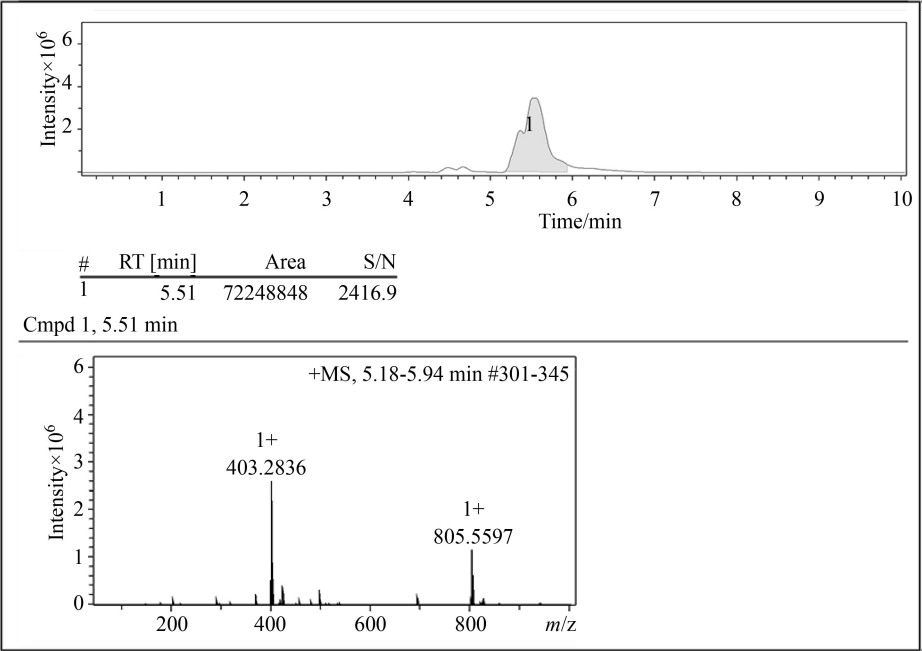


图 6 烷基化产物(ME-RES)的液质联用谱图

Figure 6 HPLC-MS spectra of ME-RES

桐酸甲酯是按照 1 : 1 的摩尔比进行反应的。

2.3 不同反应条件的影响

2.3.1 不同催化剂 图 7 为在 500 W 光照、反应 10 min,不同催化剂条件下(99.9% H_2SO_4 、90% H_2SO_4 、80% H_2SO_4 、70% H_2SO_4 、 CH_3COOH 、 H_3PO_4 等)制备的产物的紫外光谱图。对于 H_2SO_4 作为催化剂而言,当浓度过高时($>90\%$),浓硫酸具有强氧化性,容易使桐酸甲酯长链中的共轭三键氧化,而发生聚合反应;当浓度过低时($<70\%$),酸性太低或催化性能不够,容易使桐酸甲酯发生酸解,因此上述浓度的硫酸在紫外光下均不能催化桐酸甲酯与间苯二酚发生 Friedel-Crafts 烷基化反应,因此,适宜的 H_2SO_4 浓度范围为 $80\% \sim 90\%$ 。而对于普通的质子酸(H_3PO_4 、 CH_3COOH)而言,其酸性太低或催化性能不足,不能催化上述反应的发生。

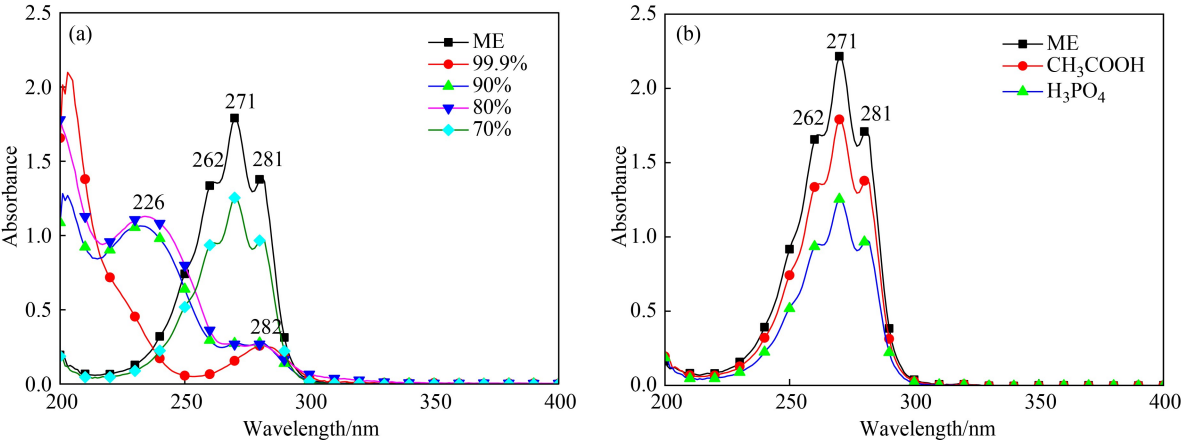


图 7 不同催化剂下的紫外光谱对比图:(a)不同浓度的浓硫酸;(b)乙酸和磷酸

Figure 7 UV spectra of ME-RES *via* different catalysts;

(a) sulfuric acid with different concentrations; (b) acetic acid and phosphoric acid

表 2 为不同催化剂在相同的反应条件下对产物产率的影响,对比可以发现,随着硫酸浓度的增加,产物的产率也逐渐地升高,当以 90%浓度的硫酸为催化剂时,产率高达 60.15%。另外,空白组实验的条件下,产率为 0,即在无光或没有催化剂等条件,桐酸甲酯和间苯二酚不能发生烷基化反应。

表 2 不同催化剂对 UV 光催化桐酸甲酯烷基化产物的产率
Table 2 The yield of ME-RES via different catalysts under UV photocatalysis

实验序号	催化剂			投料比 $n(\text{RES}:\text{ME})$	产率 (%)
	种类		含量		
S1	光照+ 不同浓度 H_2SO_4	99.9%	5%	2 : 1	0
S2		90%	5%	2 : 1	60.15
S3		80%	5%	2 : 1	56.82
S4		70%	5%	2 : 1	48.76
S5	光照+	H_3PO_4	5%	2 : 1	0
S6	普通质子酸	CH_3COOH	5%	2 : 1	0
C1	无光+不同浓度 H_2SO_4	70%~99.9%	5%	2 : 1	0
C2	无光+普通质子酸	H_3PO_4	5%	2 : 1	0
C3		CH_3COOH	5%	2 : 1	0
C4	仅光照、无催化剂			2 : 1	0

2.3.2 不同 UV 光功率 图 8 为以 90%浓度的硫酸为催化剂,丙酮为溶剂,反应 10 min 条件下,在不同 UV 光功率下烷基化产物的紫外吸收光谱图(图 8a)和产率变化曲线图(图 8b)。由于本实验中紫外光化学反应仪的最小功率为 100 W、最大功率为 1000 W,因此该反应功率的选择范围为 100~1000 W。从图 8 (a)可以看出,在 100~1000 W 范围内改变紫外灯的功率,都可以得到类似的紫外吸收光谱图,并且反应生成的烷基化产物(ME-RES)在 226、282 nm 均有特征吸收峰,烷基化产物的产率基本上维持在 60%~70%左右,如图 8(b)所示。这与 Feng 等^[4]的研究结果类似,在紫外光照条件下,UV 光功率对硫醇-烯光点击反应的双键转化效率没有明显的影响。由此可以看出,紫外灯的功率对以 90%浓度的硫酸为催化剂的烷基化反应没有影响,主要利用紫外光激发下的溶剂丙酮分子从脂肪酸长链双键的表面夺取 C—H 键的氢生成表面自由基发生光还原反应特点;然后进攻间苯二酚苯环上的氢与双键 C—H 键自由基结合形成烷基化产物,由于体系中存在大量的溶剂丙酮,反应活性较大,因此需要的紫外光能量较低,为保证反应的产率,后续的实验选择 400 W 作为 UV 光催化的功率。

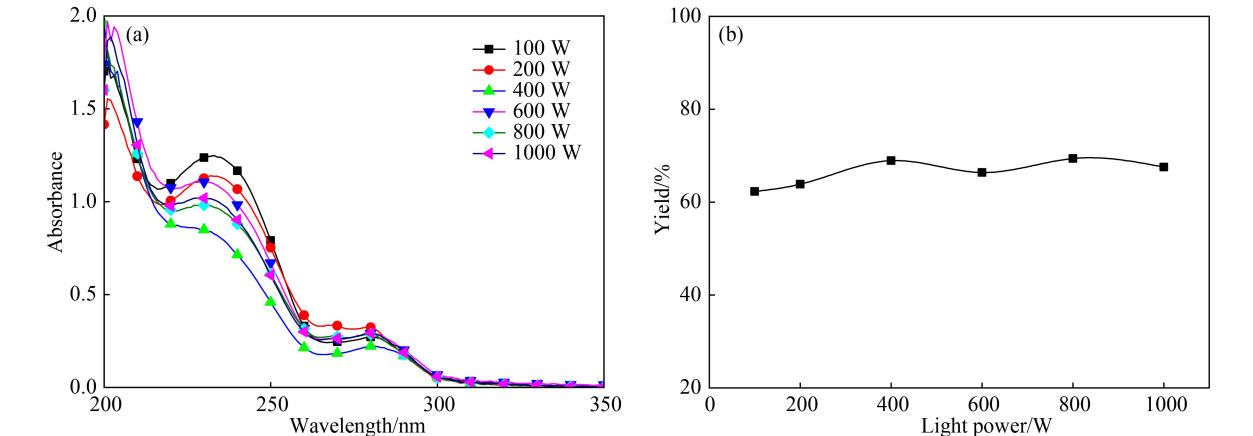


图 8 不同 UV 光功率下的紫外光谱图(a)和产率变化曲线图(b)
Figure 8 UV spectra (a) and yield (b) of ME-RES under different light powers

2.3.3 不同反应时间 图 9 为以 90%浓度的硫酸为催化剂,丙酮为溶剂,400 W 光照条件下,不同反应时间下产物的紫外光谱图(a)和其产率变化曲线图(b)。由图 9(a)可以看出,0~2 min 内产物在 262、271、282 nm 处仍有吸收峰,并且强度没有任何的变化,说明该阶段桐酸甲酯的长链中仍有 3 个共轭双键的结构存在,此时桐酸甲酯还未与间苯二酚发生烷基化反应。随着时间的延长,2~4 min 内,反应产物的吸收峰向低波段移动,出现蓝移,并且在 231 nm 处出现了新的吸收峰,同时 262、271、282 nm 共轭双键的吸收峰强度变弱、共轭结构减弱,此阶段桐酸甲酯与间苯二酚正在进行烷基化反应。当反应时间延长至 4~10 min 时,反应产物在 262、271、282 nm 处的吸收峰逐渐减弱,直至消失,同时在 283 nm 处出现了新的吸收峰,该峰是苯环的特征峰。随着反应时间的继续延长,在 12~20 min 时,可以看出产物在 231 nm 处的吸收峰逐渐减弱,甚至消失,说明产物中的双键进一步发生了副反应。产率的变化曲线也出现了与之对应的阶段,如图 9(b)所示。因此,反应的最适时间为 8~10 min。

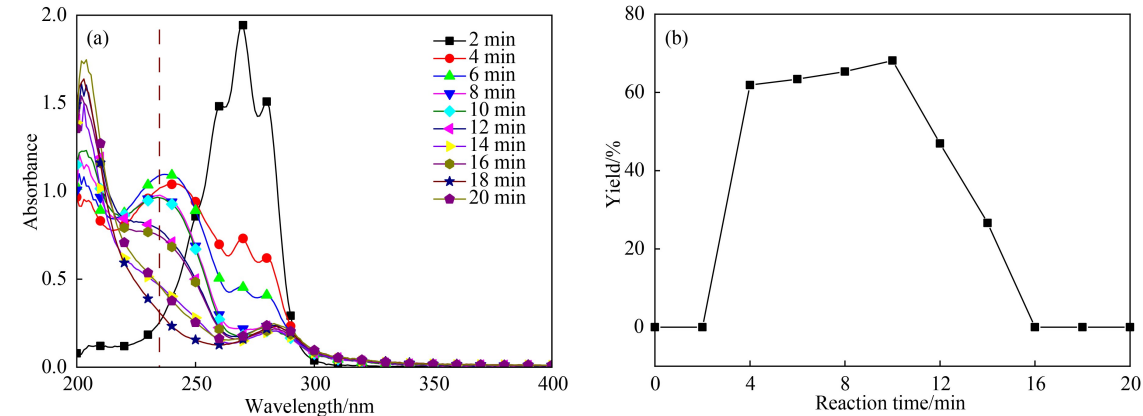


图 9 不同反应时间下产物紫外光谱图(a)及其产率变化曲线图(b)
Figure 9 UV spectra (a) and yield (b) of ME-RES under different reaction time

2.3.4 不同溶剂 图 10 为以 90%浓度的硫酸为催化剂,400 W 光照,反应 10 min 条件下,不同溶剂所对应的烷基化产物(ME-RES)的紫外吸收光谱图(a)和其产率柱状图(b)。从图中可以看出丙酮、四氢呋喃、乙醇等都可以作为该反应的溶剂,但从烷基化产物的产率来看,丙酮为溶剂时所对用的产率最高,为 66.8%。这主要是由于:一方面丙酮的极性比较大,可以促进光催化反应的进行,另一方面烷基化产物在丙酮的溶解性最好。另外,紫外光激发下的溶剂丙酮分子从脂肪酸长链双键的表面夺取 C—H 键的氢生成表面自由基发生光还原反应特点,然后进攻间苯二酚苯环上的氢,与双键 C—H 键自由基结合形成烷基化产物,因此反应体系为溶剂丙酮,反应活性较大。因此,选用丙酮作为该反应的溶剂。

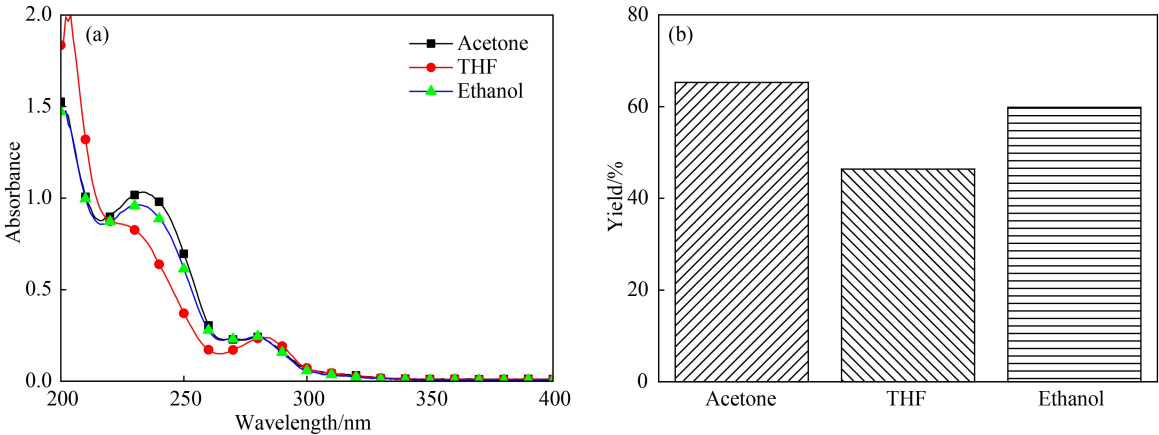


图 10 不同溶剂下产物紫外光谱图(a)及其产率柱状图(b)
Figure 10 UV spectra (a) and yield (b) of ME-RES under different solvents

2.3.5 不同反应物比 图 11 为以 90% 浓度的硫酸为催化剂, 400 W 光照, 反应 10 min, 以丙酮为溶剂, 在不同投料比例下产物紫外光谱图(a)及其产率柱状图(b)。从图中可以看出随着投料比 $n(\text{RES}:\text{ME})$ 的增加, 烷基化产物的产率逐渐增加, 但投料比 $n(\text{RES}:\text{ME})$ 在 3:1~4:1 的情况下, 产率变化不大, 基本维持在 70% 左右。因此反应物间苯二酚与桐酸甲酯最适宜的比例为 2:1。

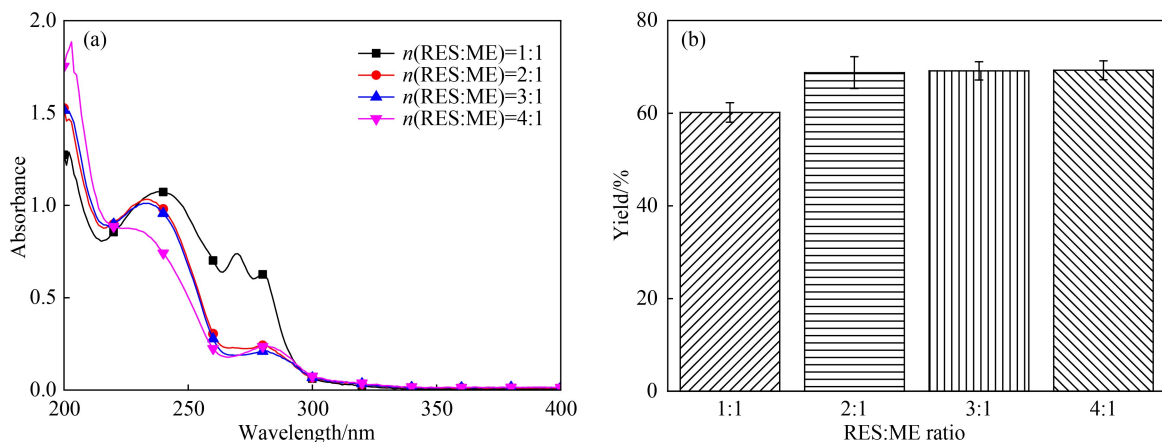


图 11 不同投料比例下产物紫外光谱图(a)及其产率柱状图(b)

Figure 11 UV spectra (a) and yield (b) of ME-RES under different ratios (RES:ME)

3 结论

本文研究了 UV 光催化桐酸甲酯与间苯二酚的烷基化反应, 对比不同催化 (H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH)、不同溶剂对反应的影响, 并通过红外光谱、紫外光谱、核磁共振波谱以及高分辨液质联用仪等对烷基化产物的结构进行了鉴定表征, 得出如下结论:

(1) 浓硫酸在紫外光照条件下可以催化桐酸甲酯与间苯二酚发生烷基化反应, 其最适宜的浓度范围为 80%~90%。

(2) 普通的质子酸 H_3PO_4 、 CH_3COOH 在紫外光照条件下, 不能催化桐酸甲酯与间苯二酚烷基化反应。

(3) 反应的最优条件为紫外光功率 400 W, 反应 10 min, 丙酮为溶剂, 苯二酚与桐酸甲酯的摩尔比为 2:1。

(4) 紫外光条件下的光化学反应具有反应时间短、产率高、能耗低、绿色环保的优点。

参考文献:

- [1] Lin S, Padilla C E, Ischay M A, Yoon T P. *Tetrahedron Lett*, 2012, 53(24): 3073~3076.
- [2] Mokbel H, Toufaily J, Hamieh T, Dumur F, Campolo D, Gigmes D, Fouassier J P, Ortyl J, Lalevée J. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(46): 42759.
- [3] Podsiadły R, Podemska K, Szymczak A M. *Dyes Pigments*, 2011, 91(3): 422~426.
- [4] Feng Y, Liang H, Yang Z, Yuan T, Luo Y, Li P, Yang Z, Zhang C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(8): 7365~7373.
- [5] Izadi-Vasafi H, Sadeghi G M M, Babaei A, Ghayoumi F. *Fiber Polym*, 2016, 17(3): 311~323.
- [6] Jianprasert A, Monvisade P, Yamaguchi M. *J Coat Technol Res*, 2016, 13(2): 345~354.
- [7] Liu C, Liu Z, Tisserat B H, Wang R, Schuman T P, Zhou Y, Hu L. *Ind Crop Prod*, 2015, 71: 185~196.
- [8] He Z, Chapital D C, Cheng H N, Thomas Klasson K, Olanya O M, Uknalis J. *Ind Crop Prod*, 2014, 61: 398~402.
- [9] Thanamongkollit N, Miller K R, Soucek M D. *Prog Org Coat*, 2012, 73(4): 425~434.
- [10] Yang X, Li S, Xia J, Song J, Huang K, Li M. *Ind Crop Prod*, 2015, 63: 17~25.
- [11] Huang K, Liu Z, Zhang J, Li S, Li M, Xia J, Zhou Y. *Eur Polym J*, 2015, 70: 45~54.

- [12] Lin S, Ischay M A, Fry C G, Yoon T P. J Am Chem Soc, 2011, 133(48): 19350~19353.
- [13] Liu C, Shang Q, Jia P, Dai Y, Zhou Y, Liu Z. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(6): 3437~3449.
- [14] Mosiewicki M A, Casado U, Marcovich N E, Aranguren M I. Polym Eng Sci, 2009, 49(4): 685~692.
- [15] Huang Y, Pang L, Wang H, Zhong R, Zeng Z, Yang J. Prog Org Coat, 2013, 76(4): 654~661.
- [16] Huang Y, Ye G, Yang J. Prog Org Coat, 2015, 78: 28~34.
- [17] Zhou J, Liu Y, Hu Y, Zhou C, Chen M, Yuan T, Chen C, Yang Z. Ind Crop Prod, 2016, 94: 424~430.
- [18] Zhou C, Hu Y, Yang Z, Yuan T, Huang J, Li P, Liu Y, Zhang S, Yang Z. Prog Org Coat, 2018, 120: 240~251.
- [19] 杨子明, 李普旺, 杨卓鸿, 李思东, 陶金龙, 王超, 吕明哲, 周闯. 功能材料, 2018, 49(12): 12161~12165.
- [20] Huang J, Yuan T, Yang Z, Man L, Hu Y, Yang Z. Prog Org Coat, 2019, 126: 8~17.
- [21] Man L, Feng Y, Hu Y, Yuan T, Yang Z. J Clean Prod, 2019, 241: 118341.
- [22] Liang B, Zhao J, Li G, Huang Y, Yang Z, Yuan T. Ind Crop Prod, 2019, 138: 111585.
- [23] Chu Z, Feng Y, Xie B, Yang Y, Hu Y, Zhou X, Yuan T, Yang Z. Ind Crop Prod, 2021, 160: 113117.
- [24] 徐菁. 紫外光辐照法在聚合物表面引入小分子官能团的研究. 北京:北京化工大学, 2010.
- [25] 周闯, 李普旺, 李思东, 张利, 焦静, 王超, 何祖宇, 杨子明. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(1): 159~166, 174.

Study on Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Methyl Eleostearate Catalyzed by UV/Inorganic Acid

ZHOU Chuang^{1, 2}, ZHANG Li², LI Pu-wang¹, HE Zu-yu¹, WANG Chao¹, LIU Yun-hao¹,
SONG Shu-hui¹, XIE Mu-biao³, YANG Zi-ming^{1*}

(1. Key Laboratory of Hainan Province for Postharvest Physiology and Preservation of Tropical Horticultural Products, South Subtropical Crop Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091, China; 2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: In this paper, tung oil-based derivatives were prepared using UV light as the energy source and the inorganic acid as the catalyst. First, methyl eleostearate was prepared *via* the transesterification reaction between tung oil and methanol, and then reacted with resorcinol to synthesize tung oil-based derivatives (ME-RES) by Friedel-Crafts alkylation reaction under UV light. The structure of the product was also characterized and analyzed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, ultraviolet and visible (UV-Vis) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and high performance liquid chromatography-mass spectroscopy (HPLC-MS). Finally, the influence of factors such as catalyst and solvent on the reaction was investigated through a single factor. The research results showed that concentrated sulfuric acid could catalyze the alkylation reaction of methyl eleostearate and resorcinol under the condition of UV light, and the suitable concentration range was 80%—90%, while the ordinary proton acids such as H₃PO₄, CH₃COOH could not catalyze the alkylation reaction under UV light. In addition, the research have found that photochemical reactions have the advantages of short reaction time, high yield, low energy consumption, and environmental protection.

Key words: Tung oil; UV light; Inorganic acid; Photocatalysis; Friedel-Crafts alkylation reaction