

3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯的合成及应用研究

郭利兵¹,周鸿燕²,周庆祥³,刘鹏举¹

(1. 河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州 450002; 2. 济源职业技术学院 冶金化学系, 河南 济源 459000;

3. 中国石油大学(北京) 地球科学学院 北京 102249)

摘要:以 3-羟基-2-萘甲酸、端羟基直链烷烃二醇为原料,合成了一种新型萘基偶合剂 3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯,考察了合成过程中的影响因素,最佳合成条件为:以甲苯为溶剂,三氟甲磺酸为催化剂,醇酸摩尔比为 1:2,催化剂用量为原料酸的 5%(摩尔比),加热回流 5 h.通过元素分析、NMR、质谱等手段对产物进行了结构表征,并对其感光性能进行了初步研究.结果表明 3-羟基-2-萘甲酸乙二酯是一种较理想的偶合剂.

关键词:偶合剂;重氮片;3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯

中图分类号:O625.54;O657

文献标志码:A

重氮感光材料是非银盐感光材料中应用最广、技术较成熟的一大体系.一般的底片为银盐光的黑白底片,通常以透明部分为明区,黑的部分(遮光的部分)为暗区.经过接触在新涂覆的感光层上进行曝光生成图形.银盐黑白底片是以硝酸银和溴化物的反应生成感光涂层,涂在涤纶薄膜表面而形成的感光底片,而重氮片是以非银盐涂层作为感光层涂覆在涤纶薄膜表面而形成的感光底片,重氮片因其感光片的暗区呈棕色或棕黄色,所以称之为偶氮棕片或棕偶片或棕片.由于重氮片具有成本低、加工方便、解像力高等特点^[1],所以重氮片的应用越来越广泛.最早它只用于印染和一些图纸、图形的复制和拷贝方面,后来又应用于电路图形、阻焊图形的制造、网版制造、现代国防工业的航天、航空、电子和加工领域.从目前发展速度来看将有更广阔的应用前景.

偶合剂对重氮片染料颜色、感光速度、稳定性等影响巨大^[2],现有的偶合剂大都存在色调不艳,氨熏显影慢,抗曝光能力不强等缺点,而且经过生产线多次对干膜进行曝光操作后,会逐渐发生光密度品质变差的情况,即暗区的棕色逐渐被紫外光漂白,而明区也会出现逐渐老化变暗等恶化现象,分别失去对紫外光阻绝及透过的良好效果,使用寿命也因而受到影响.为了解决这些技术问题,许多科技工作者进行了大量研究均没有找到理想的解决办法^[3].本文首次合成了 4 个新型萘基偶合剂并介绍了其合成方法,通过元素分析、NMR、质谱等手段对其结构进行确认,并对它们的感光性能进行了初步考察.研究表明,它们均具有稳定性好、感光速度快等特点.

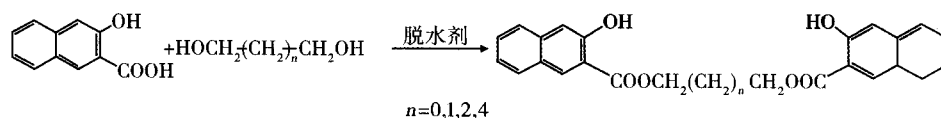


图1 基本原理图

收稿日期:2014-12-06;修回日期:2015-03-12.

基金项目:国家自然科学基金(21377167);河南省科技开放合作项目(140218612).

作者简介(通信作者):郭利兵(1972-),男,河南偃师人,河南省科学院化学研究所有限公司副研究员;研究方向:精细化工;E-mail: glb057@yahoo.com.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所采用试剂除3-羟基-2-萘甲酸为化学纯外,其余试剂均为分析纯。

Agilent 1120 液相色谱仪;Yanagimoto MFG CO 熔点测定仪(温度未经校正);Bruker Avance 400 型核磁共振仪;Elementar Vario EL 元素分析仪;美国 HP 公司 5890 /5972MSD 型质谱仪。

1.2 3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯的合成

向反应器中分别加入3-羟基-2-萘甲酸、端羟基直链烷烃二醇、分水溶剂、脱水剂,回流分水数小时,蒸除大部分溶剂后冷却过滤,滤饼用热碳酸氢钠溶液洗涤,水洗至中性,干燥,得固体粉末,用四氢呋喃与甲苯混合溶剂重结晶,纯度98%,收率60%~90%。

1.2.1 3-羟基-2-萘甲酸乙二醇二酯的合成

采用上述合成方法,投料量为:3-羟基-2-萘甲酸 10 g (53 mmol)、乙二醇 1.65 g (26.5 mmol)、甲苯 55 mL、三氟甲磺酸 1 mL (约 10 mmol);得到微黄色粉末 9.2 g,熔点 172~175 °C,纯度 98.6%,收率 86%。

元素分析:分子式 $C_{24}H_{18}O_6$,计算值:C%:71.64, H%:4.51;实测值:C%:71.45, H%:4.75。MS (EI, m/z): 402.41。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 10.30(s, 2H), 8.54 (s, 2H), 7.82~7.80 (m, 2H), 7.71~7.69 (m, 2H), 7.54~7.50 (m, 2H), 7.35~7.28 (m, 4H), 4.86 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 164.2, 157.0, 139.8, 133.8, 129.9, 129.1, 128.2, 126.4, 124.7, 113.8, 111.7, 63.2。

1.2.2 3-羟基-2-萘甲酸(1,3-丙二醇)二酯的合成

合成方法同前。投料量为:3-羟基-2-萘甲酸 10 g (53 mmol)、1,3-丙二醇 2.02 g (26.5 mmol)、甲苯 55 mL、三氟甲磺酸 1 mL (约 10 mmol);得到黄色粉末 8.6 g,熔点 130~133 °C,纯度 98.1%,收率 77.8%。

元素分析:分子式 $C_{25}H_{20}O_6$,计算值:C%:72.10, H%:4.84;实测值:C%:72.13, H%:4.81。MS (EI, m/z): 416.44。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 10.30(s, 2H), 8.54 (s, 2H), 7.82~7.80 (m, 2H), 7.71~7.69 (m, 2H), 7.54~7.50 (m, 2H), 7.35~7.28 (m, 4H), 4.35~4.21 (m, 4H), 2.41~2.37 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 164.2, 157.0, 139.8, 133.8, 129.9, 129.1, 128.2, 126.4, 124.7, 113.8, 111.7, 61.1, 27.6。

1.2.3 3-羟基-2-萘甲酸(1,4-丁二醇)二酯的合成

合成方法同前。投料量为:3-羟基-2-萘甲酸 10 g (53 mmol)、1,4-丁二醇 2.4 g (26.5 mmol)、甲苯 55 mL、三氟甲磺酸 1 mL (约 10 mmol),得到亮黄色粉末 7.4 g,熔点 152~154 °C,纯度 98.3%,收率 64.7%。

元素分析:分子式 $C_{26}H_{22}O_6$,计算值:C%:72.54, H%:5.15;实测值:C%:72.43, H%:5.11。MS (EI, m/z): 430.47。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 10.30(s, 2H), 8.54 (s, 2H), 7.82~7.80 (m, 2H), 7.71~7.69 (m, 2H), 7.54~7.50 (m, 2H), 7.35~7.28 (m, 4H), 4.35~4.21 (m, 4H), 1.86~1.83 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 164.2, 157.0, 139.8, 133.8, 129.9, 129.1, 128.2, 126.4, 124.7, 113.8, 111.7, 64.5, 25.1。

1.2.4 3-羟基-2-萘甲酸(1,6-己二醇)二酯的合成

合成方法同前。投料量为:3-羟基-2-萘甲酸 10 g (53 mmol)、1,6-己二醇 3.14 g (26.5 mmol)、甲苯 55 mL、三氟甲磺酸 1 mL (约 10 mmol);得到橘黄色粉末 8.8 g,熔点 160~163 °C,纯度 98.2%,收率 72.2%。

元素分析:分子式 $C_{28}H_{26}O_6$,计算值:C%:73.35, H%:5.71;实测值:C%:73.43, H%:5.81。MS (EI, m/z): 458.52。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 10.30(s, 2H), 8.54 (s, 2H), 7.82~7.80 (m, 2H), 7.71~7.69 (m, 2H), 7.54~7.50 (m, 2H), 7.35~7.28 (m, 4H), 4.35~4.21 (m, 4H), 2.41~2.37 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 164.2, 157.0, 139.8, 133.8, 129.9, 129.1, 128.2, 126.4, 124.7, 113.8, 111.7, 61.1, 27.6。

2 结果与讨论

2.1 合成条件的优化^[4-5]

由3-羟基-2-萘甲酸、端羟基直链烷烃基二醇在脱水剂存在下合成3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯是酯化反应,催化剂、带水溶剂及投料比均会对酯化收率产生影响.

2.1.1 催化剂与带水溶剂对酯化收率的影响

考察催化剂对酯化收率的影响:其他条件不变,带水溶剂采用甲苯,物料比为2:1,反应时间5 h,由表1知催化剂选用三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、浓硫酸时,此时收率都大于60%;而由表2知,其他条件不变,催化剂选用三氟甲磺酸,反应时间5 h,物料比为2:1时,带水溶剂选用甲苯、二甲苯、三甲苯,此时收率都大于88%;从表2还可以看到,随着带水溶剂沸点的升高,酯化收率呈现先升后降的变化,可见温度升高有利于酯化反应,但是温度过高,副反应增加,酯化收率也随之下降.

表1 催化剂对酯化收率的影响

催化剂	收率/%
三氟甲磺酸	90.89
对甲苯磺酸	89.21
浓硫酸	61.03
硫酸亚铁	25.31
硫酸铁	38.56

表2 带水溶剂对酯化收率的影响

带水溶剂	$t_{bp}/^{\circ}\text{C}$	收率/%
正己烷	69	24.06
二氯乙烷	83	48.15
甲苯	110	94.24
二甲苯	140	90.65
三甲苯	164	88.53

2.1.2 催化剂用量与投料比对酯化收率的影响

由图4知,其他条件不变,酯化收率随着催化剂用量的增加而升高,在用量为3-羟基-2-萘甲酸的5%(摩尔比)左右时达到最高,此后随着催化剂用量的增加,酯化收率增加不明显.

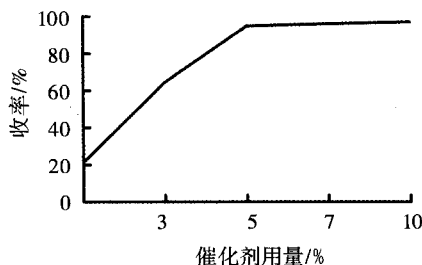


图2 催化剂用量对酯化收率的影响

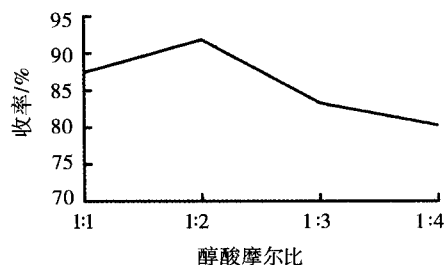


图3 投料比对酯化收率的影响

由图2、3知,其他条件不变时酯化收率随着催化剂用量的增加而提高.当催化剂用量以物质的量计达到3-羟基-2-萘甲酸摩尔量的5%时,收率达到最大值,此后再增加催化剂用量,收率没有明显提高;此外,酯化收率随着醇酸摩尔比的增加先增加后减少,当醇酸摩尔比达到1:2时达到最高,此后比例再度增加时酯化收率增加缓慢.综合考虑酯化收率和节省原料两方面的因素,催化剂用量以物质的量计优选3-羟基-2-萘甲酸摩尔量的5%;醇酸摩尔比的最佳用量为1:2.

2.2 使用3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯作为偶合剂的重氮片性能测定

2.2.1 光密度及氨熏偶合速度测定

光密度是衡量偶合剂优劣的一个重要指标,白区光密度过大,暗区光密度过低,将严重影响印刷线路板的质量,优良的偶合剂应该具备较低的白区光密度与较高的暗区光密度.

取0.5 g 3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯(偶合剂)、2 g 醋酸纤维素酯(成膜剂)、3.5 g 2,5-二异丙氧基-4-吗啉基-硫酸氢根重氮苯(重氮盐)溶解在40 mL 丁酮中,搅拌、混合均匀后用实验室涂布机涂布在涤纶薄膜片基上,干燥后可得到纯正的红色重氮片.将所得重氮片经紫外光曝光、显影,测定光密度及氨熏偶合速度,结果见表3.

2.2.2 溶解度测定^[6]

重氮片涂布液的配制常用丁酮作溶剂,室温下称取一定量的3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯放入烧杯,搅拌下逐滴缓慢加入丁酮,直至全溶.根据3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯的重量以及所用丁酮的体积计算其溶解度,由表4可知,合成的3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯,随着烷基的增大,其溶解性下降.这是因为随着烷基链的增加,分子体积增加,分子量、色散力增大,与常见溶剂分子间的范德华力减小,导致溶解性下降,这在使用过程中是不利因素.

表3 光密度及氮熏偶合速度测定结果

偶合剂	白区光	暗区光	氮熏偶合 速度/S
	密度	密度	
1,3-羟基-2-萘甲酸乙二醇二酯	0.13	4.7	1.2
3-羟基-2-萘甲酸(1,3-丙二醇)二酯	0.14	4.8	1.2
3-羟基-2-萘甲酸(1,4-丁二醇)二酯	0.15	4.9	1.2
3-羟基-2-萘甲酸(1,6-己二醇)二酯	0.16	4.8	1.2

表4 溶解度测定结果

偶合剂	溶解度
	(g/100g)
1,3-羟基-2-萘甲酸乙二醇二酯	5.2
3-羟基-2-萘甲酸(1,3-丙二醇)二酯	2.7
3-羟基-2-萘甲酸(1,4-丁二醇)二酯	0.7
3-羟基-2-萘甲酸(1,6-己二醇)二酯	0.5

3 结论

3-羟基-2-萘甲酸与1,*n*-烷二醇以2:1的摩尔比,在甲苯溶剂中通过3-羟基-2-萘甲酸摩尔量5%的三氟甲磺酸的催化可以高效的合成3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯.该方法简单实用,可操作性强,便于工业化生产.合成的3-羟基-2-萘甲酸(1,*n*-烷二醇)二酯使用性能优异,可以作为重氮片配方中的偶合剂使用.

参 考 文 献

- [1] Ueno, Ryuzo, Nishinomiya-shi, Hyogo. Naphthol derivative and charge control agent comprising the same. WO, 2003/050078[P]. 2003-06-19.
- [2] Juraj Kronek, Jozef Lustoň, Angela Kleinová, et al. Synthesis and polymerization reactions of cyclic imino ethers. 5: naphthaleneunit-containing poly(ether amide)s[J]. Polym Adv Technol, 2012, 23: 1057-1065.
- [3] 杨永宽,邢晓坤. PCB市场前景与重氮盐胶片的发展探究[J]. 信息记录材料, 2011, 33(3): 52-54.
- [4] 郝二军,宋歌,杜美洁,等.阿托伐他汀钙合成工艺研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2012, 40(6): 102-104.
- [5] 侯学会,王建玲,王国庆,等. 6S-5,6,7,8-四氢叶酸的合成研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 2012, 40(3): 108-110.
- [6] 石征宇,石大安,吕孟. 物质溶解度影响因素的调研[J]. 大众科技, 2007, 8(5): 102-103.

Synthesis and Application of the 3-Hydroxy-2-Naphthoic Acid (1, *n*-Alkylene Glycol) Diester

GUO Libing¹, ZHOU Hongyan², ZHOU Qingxiang³, LIU Pengju¹

(1. Institute of Chemistry Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China; 2. Jiyuan Vocational and Technical College, Jiyuan 459000, China; 3. College of Geosciences, China University of Petroleum Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: A novel naphthyl coupling agent, 3-hydroxy-2-naphthoic acid (1, *n*-Alkylene glycol) diester, has been prepared with 3-hydroxy-2-naphthoic acid and hydroxyl-terminated alkane. The parameters that had effect on the synthesis were optimized in detail. The optimal conditions for synthesis: using toluene as solvent, three trifluoroacetic acid as a catalyst, molar ratio of alcohol to acid is 1:2, the amount of catalyst is 5% (molar ratio) of raw material acid, heated to reflux for 5 h. The structure of target coupling agent was characterized with Element analyzer, NMR and Mass Spectrometry. The photosensitive property of the product was preliminarily investigated. The results show that 3-hydroxy-2-naphthoic acid glycol diester is an ideal coupling agent.

Keywords: coupling agent; diazo film; synthesis; photosensitive property