4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮类化合物的合成及其紫外吸收特征研究

魏柏松^a 徐 徐^{a,b} 杨益琴^c 曹晓琴^a 王石发^{*,a,b}^(a) 南京林业大学化学工程学院 南京 210037^(b) 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室 南京 210037^(c) 南京林业大学轻工科学与工程学院 南京 210037

摘要 以(−)- α -蒎烯为原料合成了系列新型 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮类化合物。(−)- α -蒎烯经选择性氧化得到(+)-2-羟基-3-蒎酮;在碱催化作用下,(+)-2-羟基-3-蒎酮与苯甲醛、对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、对羟基苯甲醛、对氯苯甲醛、对硝基苯甲醛和糠醛等芳香醛缩合,得到系列光学活性 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮类化合物 **a**~**g**。采用 ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS 和 FT-IR 等分析手段对合成所得 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮类化合物的结构进行了表征,考察了它们的紫外吸收特性及光稳定性。结果表明,化合物 **a**, **b**, **e** 对 UVB 具有良好的吸收性能;而化合物 **c**, **d**, **f**, **g** 兼具长波紫外线(UVA)和中波紫外线(UVB)的吸收性能。化合物 **a**~**g** 的光稳定性顺序为 **d**>**c**>**e**>**f**>**b**>**a**>**g**。

关键词 (−)- α -蒎烯;(+)-2-羟基-3-蒎酮;4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮;紫外吸收

Synthesis and Ultraviolet Absorption Characteristics of 4-Arylidene-2-hydroxy-3-pinanones

Wei, Baisong^a Xu, Xu^{a,b} Yang, Yiqin^c Cao, Xiaoqin^a Wang, Shifa^{*,a,b}^(a) College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037^(b) Jiangsu Key Laboratory of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037^(c) College of Light Industry and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037

Abstract A new series of 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanones were synthesized from (−)- α -pinene. (+)-2-Hydroxy-3-pinanone was obtained from (−)- α -pinene by selective oxidation with potassium permanganate, and it was reacted with aromatic aldehydes including benzaldehyde, *p*-methylbenzaldehyde, *p*-methoxybenzaldehyde, *p*-hydroxybenzaldehyde, *p*-chlorobenzaldehyde, *p*-nitrobenzaldehyde, and furfural catalyzed with alkali catalysts to get optical activity 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanones **a**~**g**. The structures of **a**~**g** were identified by means of ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS and FT-IR techniques, and their ultraviolet absorption characteristics and light stabilities were also investigated. The results showed that compounds **a**, **b** and **e** exhibit good absorbency as the UV-B-type absorbents, and compounds **c**, **d**, **f** and **g** had both functions as long-wave ultraviolet (UVA) and medium-wave ultraviolet (UVB) absorbents. The light stability sequence of these compounds was **d**>**c**>**e**>**f**>**b**>**a**>**g**.

Keywords (−)- α -pinene; (+)-2-hydroxy-3-pinanone; 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanones; ultraviolet absorption

近年来随着大气臭氧层的不断破坏,增加的紫外线辐射量已成为当今最关注的全球性环境问题之一,对人类健康产生了严重的影响^[1,2]。320~400 nm 的长波紫外线(UVA),其能量可及皮肤真皮层,给血管壁或结合组织中的弹性纤维带来缓慢的变化,从而引起皮肤的褐色化,皮肤弹性下降,促进皱纹的发生,使人急剧老化^[3,4],另外还能促进红斑反应甚至引发光毒性或光敏反应^[5]。

280~320 nm 的中波长紫外线(UVB)能引起皮肤产生红斑或水疱,促进黑色素形成,使皮肤产生色素沉着,致使褐斑的形成,是主要的防范对象^[6,7]。对于敏感性皮肤在日光下连续经过 UVA 和 UVB 的辐射还能损伤 DNA,使免疫力下降,甚至诱发皮肤癌。所以防御过量的 UVA 和 UVB 照射,保护人体免受伤害,延缓衰老十分重要^[8,9]。

* E-mail: wangshifa65@yahoo.com.cn

Received July 26, 2012; revised August 23, 2012; published online September 4, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 31170538).

国家自然科学基金(No. 31170538)资助项目。

目前可用作化妆品紫外线吸收剂的萜烯类化合物主要是樟脑衍生物, 包括 3-亚苄基樟脑、4-甲基苄基樟脑、亚苄基樟脑磺酸、对苯二甲甲基二樟脑磺酸等衍生物^[10~14]. 合成樟脑作为萜烯类化合物, 其生产过程存在合成路线长、环境污染大等缺点, 而天然樟脑则存在价格高、来源少等不足之处^[15]. 为此, 开发新型的萜烯类紫外线吸收剂尤为紧迫.

本文以廉价易得的生物质资源 α -蒎烯为原料^[16,17], 经选择性氧化制得具有与樟脑相似的六元双环结构的 2-羟基-3-蒎酮, 再与不同结构的芳香醛进行羟醛缩合反应, 合成系列衍生物, 并探索化合物结构与紫外吸收效果之间的关系, 以求筛选出紫外吸收效果好、紫外吸收光谱范围广、稳定性好、合成操作简便经济、得率高、污染少的新型紫外线吸收剂, 对拓宽我国松节油的利用具有重要意义. 所合成的化合物通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS 和 FT-IR 表征确证其结构, 合成线路见 Scheme 1.

Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Bruker AV 500 MHz 核磁共振仪(TMS 为内标, CDCl_3 或 DMSO 为溶剂); 美国 Agilent 7890A 气相色谱仪; 美国 Agilent 5975C 质谱仪; Nicolet 380 FT-IR 红外光谱仪; 日本 Shimadzu UV-2450 紫外分光光度计; 北京泰克 X-6 显微熔点测定仪(温度计未经校正); 上海精密科学 WZZ-2S 数字式自动旋光仪.

(一)- α -蒎烯购自江西省吉水县宏达天然香料有限公司, 经减压精密分馏(回流比为 20:1, $V:V$), 收集 46~49 $^{\circ}\text{C}/32.0$ kPa 的馏分作为合成所用原料, GC 纯度达 98.0% ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} -47.0$, neat); 苯甲醛、对甲基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、对羟基苯甲醛、对氯苯甲醛、对硝基苯甲醛、糠醛均购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 其他试剂和溶剂均为市售分析纯, 未处理直接使用.

1.2 2-羟基-3-蒎酮的合成

在配有搅拌器、温度计和加料漏斗的 500 mL 三口烧瓶中, 依次加入(一)- α -蒎烯 13.60 g (0.1 mol), 丙酮 110 mL 和去离子水 12 mL, 冰浴冷却至 0~5 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 分批加入 31.61 g (0.2 mol) 充分碾细的高锰酸钾(1.5~2 h 内加完, 控制反应体系温度, 防止温度过高冲料). 在室温下继续反应 6 h (GC 跟踪监测). 反应结束后, 用砂芯漏斗过滤, 再用丙酮(10 mL $\times$ 3)洗涤固体残渣. 用旋转浓缩仪回收丙酮, 剩余物中加入 30 mL 乙酸乙酯, 用饱和食盐水洗涤至中性, 经无水硫酸钠干燥、过滤、浓缩后, 再减压蒸馏, 收集 120~122 $^{\circ}\text{C}/2.66$ kPa 馏分, 得到 12.72 g 无色固体, 产率 75.6%, 纯度为 98.3% (GC). m.p. 38.1~39.0 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +37.5$ (c 0.5, CHCl_3); ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.74 (s, 3H, 9-CH₃), 1.22 (s, 3H, 8-CH₃), 1.23 (s, 3H, 10-CH₃), 1.58 (d, $J=11.0$ Hz, 1H, 7 α -CH), 1.94~1.98 (m, 2H, 7 β -CH, 4 α -CH), 2.27~2.29 (m, 1H, 5-CH), 2.46 (s, 2H, 1-CH, 4 β -CH), 3.02 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 22.5, 24.8, 27.0, 28.1, 38.1, 38.9, 42.7, 49.6, 76.6, 213.6; FT-IR (KBr) ν : 3449 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2975 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH₃), 2917 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH₂), 2872 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH₃), 1716 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1472 ($\delta_{\text{s C-H}}$, CH₂), 1370 ($\delta_{\text{s C-H}}$, CH₃), 1326 ($\delta_{\text{C-O}}$), 1165 ($\nu_{\text{as C-O}}$, C-OH) cm^{-1} ; EI-MS (70 eV) m/z (%): 168 (M^+ , 3), 153 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1), 150 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1), 140 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 3), 125 ($\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$, 14), 111 (19), 99 (100), 83 (11), 81 (14), 71 (99), 55 (15).

1.3 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物 a~g 的合成

在配有氮气保护装置、温度计和冷凝器的 50 mL 三口烧瓶中, 依次加入 1.68 g (10.0 mmol) 2-羟基-3-蒎酮, 1.27 g (12.0 mmol) 苯甲醛, 10 mL 叔丁醇, 在电磁搅拌下加入 0.30 g 叔丁醇钾(醛酮总质量的 10%)后, 升温至 70 $^{\circ}\text{C}$ 反应 4 h, 2-羟基-3-蒎酮转化率达 97.9%, 反应选择性达 97.5% (GC 跟踪监测). 冷却后, 反应液中加入 30 mL 饱和食盐水, 用 60 mL 乙酸乙酯分 3 次萃取, 合并的有机相用饱和食盐水洗至中性, 经无水硫酸钠干燥、过滤、浓缩后得到红棕色粘稠物. 粗产物经 10 mL 乙酸乙酯/20 mL 石油醚重结晶得 1.88 g 无色透明晶体 4-苯亚甲基-2-羟基-3-蒎酮(a), 产率 73.4%, 纯度为 99.5% (GC). m.p. 103.5~104.5 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +18.4$ (c 0.5, CH_3OH).

4-(4-甲基苯亚甲基)-2-羟基-3-蒎酮(b)的合成方法参照 a. 无色透明晶体, 产率 78.4%, 纯度为 99.0% (GC). m.p. 125.8~126.3 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +18.0$ (c 0.5, CH_3OH).

4-(4-甲氧基苯亚甲基)-2-羟基-3-蒎酮(c)的合成方法参照 a. 浅黄色针状晶体, 产率 61.3%, 纯度为 99.8% (GC). m.p. 89.2~90.1 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -17.6$ (c 0.5, CH_3OH).

4-(4'-羟基苯亚甲基)-2-羟基-3-蒎酮(**d**)的合成: 8.00 g 叔丁醇钾, 30 mL 叔丁醇, 回流反应 11 h, 其他条件参照 **a**. 白色固体, 产率 57.4%, 纯度为 99.7% (GC). m.p. 204.9~205.5 °C; $[\alpha]_D^{20} - 15.6$ (*c* 0.5, CH₃OH).

4-(4'-氯苯亚甲基)-2-羟基-3-蒎酮(**e**)的合成: 以 10 mL 20% NaOH 溶液代替叔丁醇钾和叔丁醇, 其他条件参照 **a**. 无色透明晶体, 产率 74.6%, 纯度为 99.7% (GC). m.p. 103.9~105.0 °C; $[\alpha]_D^{20} + 11.6$ (*c* 0.5, CH₃OH).

4-(4'-硝基苯亚甲基)-2-羟基-3-蒎酮(**f**)的合成: 以 0.31 g(醛酮总质量的 9%)乙醇钠, 15 mL 无水乙醇分别代替叔丁醇钾和叔丁醇, 常温(20±5 °C)下反应 2 h, 其他条件参照 **a**. 浅黄色针状晶体, 产率 83.3%, 纯度为 99.1% (GC). m.p. 164.6~166.1 °C; $[\alpha]_D^{20} - 57.8$ (*c* 0.5, CH₃OH).

4-(呋喃-2'-亚甲基)-2-羟基-3-蒎酮(**g**)的合成: 以 0.28 g(醛酮总质量的 10%)乙醇钠, 10 mL 无水乙醇分别代替叔丁醇钾和叔丁醇, 常温(20±5 °C)下反应 1 h, 其他条件参照 **a**. 浅红色透明晶体, 产率 42.3%, 纯度为 100.0% (GC). m.p. 97.3~97.5 °C; $[\alpha]_D^{20} - 16.6$ (*c* 0.5, CH₃OH).

1.4 化合物 **a~g** 的紫外吸收特征及光稳定性测试

1.4.1 紫外吸收范围及最大吸收波长测定

将合成的 7 个化合物 **a~g** 分别溶于质量分数为 55% 乙醇水溶液中, 配成质量分数为 0.0015% 的溶液, 在 200~600 nm 范围内进行全扫描, 测定各化合物的紫外吸收范围, 确定最大吸收波长, 并根据下式计算出它们的摩尔吸光系数 ϵ ^[18]. 筛选出具有优良紫外吸收的紫外吸收剂, 进行后续稳定性实验.

$$\epsilon = A/CL$$

表 1 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 分析结果

Table 1 ¹H NMR and ¹³C NMR spectral data of the 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanone derivatives

Compd.	¹ H NMR (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ	¹³ C NMR (500 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆) δ
a	蒎烷基: 0.85 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.39 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.40 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.83 (d, <i>J</i> =10.5 Hz, 1H, 7 α -CH), 2.11 (t, <i>J</i> =6.1 Hz, 1H, 7 β -CH), 2.52~2.56 (m, 1H, 1-CH), 3.28 (t, <i>J</i> =6.1 Hz, 1H, 5-CH), 5.37 (s, 1H, OH); 苯亚甲基: 7.34~7.36 (m, 3H, 3',4',5'-CH), 7.42 (d, <i>J</i> =7.3 Hz, 2H, 2',6'-CH), 7.50 (s, 1H, 11-CH)	23.74, 25.09, 26.80, 28.28, 39.50, 42.71, 50.50, 74.68, 128.25, 128.47, 129.24, 131.74, 134.94, 140.81, 201.24
b	蒎烷基: 0.83 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.38 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.39 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.83 (d, <i>J</i> =10.45 Hz, 1H, 7 α -CH), 2.10 (t, <i>J</i> =6.1 Hz, 1H, 7 β -CH), 2.51~2.55 (m, 1H, 1-CH), 3.29 (t, <i>J</i> =6.1 Hz, 1H, 5-CH), 5.35 (s, 1H, OH); 苯亚甲基: 2.32 (s, 3H, ArCH ₃), 7.20~7.25 (m, 4H, 2',3',5',6'-CH), 7.47 (s, 1H, 11-CH)	20.79, 23.71, 25.10, 26.83, 28.29, 39.50, 42.73, 50.53, 74.68, 129.06, 129.25, 131.82, 132.08, 137.92, 140.16, 201.20
c	蒎烷基: 0.83 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.37 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.40 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.81 (d, <i>J</i> =10.4 Hz, 1H, 7 α -CH), 2.09 (t, <i>J</i> =6.1 Hz, 1H, 7 β -CH), 2.52~2.54 (m, 1H, 1-CH), 3.31 (t, <i>J</i> =6.1 Hz, 1H, 5-CH), 5.31 (s, 1H, OH); 苯亚甲基: 3.79 (s, 3H, ArOCH ₃), 6.98 (d, <i>J</i> =8.75 Hz, 2H, 3',5'-CH), 7.33 (d, <i>J</i> =8.7 Hz, 2H, 2',6'-CH), 7.44 (s, 1H, 11-CH)	23.71, 25.12, 26.86, 28.35, 39.48, 42.66, 50.54, 55.10, 74.69, 114.03, 127.23, 131.00, 131.69, 139.05, 159.39, 201.20

A 为吸光度; ϵ 为摩尔吸光系数, L·mol⁻¹·cm⁻¹; *C* 为样品的浓度, mol/L; *L* 为光路的长度, cm.

1.4.2 光稳定性测定

各取第 1.4.1 节中配成的样品溶液 100 mL, 分别注入 3 个相同规格的具塞锥形瓶中, 1 个置于阳光下, 1 个置于室内, 1 个避光保存. 以质量分数为 55% 的乙醇水溶液作参比, 每天测定其在最大吸收波长处的吸光度, 比较化合物 **a~g** 的光稳定性^[19,20].

2 结果与讨论

2.1 化合物 **a~g** 结构表征

合成所得 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮类化合物 **a~g** 的结构经 ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR 和 GC-MS 分析, 其结果见表 1~3 所示.

2.1.1 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 图谱

在 ¹H NMR 中(表 1), 化合物 **a~g** 蒎烷基上 CH₃, CH₂ 和 CH 的质子化学位移出现在 δ 0.82~3.33 范围内; 醇羟基的质子信号在 δ 5.37 附近出现单峰; 而苯环上 CH₃, OCH₃ 的质子信号分别在 δ 2.10, 3.79 处出现比较锐的单峰; 酚羟基的质子信号则出现在 δ 9.79 左右; C=C 上烯氢的化学位移出现在 δ 7.19~7.51 范围内.

在 ¹³C NMR 中(表 1), 化合物 **a~g** 蒎烷基上饱和碳化学位移出现在 δ 23.70~50.40 范围内; 与 OH 相连的碳化学位移在 δ 74.67 附近; 羰基碳的化学位移出现在 δ 201.04 左右; 苯环上 CH₃, OCH₃ 碳核的化学位移分别在 δ 20.79, 55.10 处, 而与 NO₂, OCH₃, OH 相连碳核的化学位移出现在 δ 146.66, 159.39, 158.00 处, 苯环上其它碳核的化学位移在 δ 114.03~132.89 之间. 呋喃环上碳核的化学位移在 δ 112.24~151.13 之间.

续表

Compd.	^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ	^{13}C NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ
d	蒽烷基: 0.83 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.37 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.40 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.80 (d, $J=10.4$ Hz, 1H, 7 α -CH), 2.09 (t, $J=6.1$ Hz, 1H, 7 β -CH), 2.50~2.55 (m, 1H, 1-CH), 3.33 (t, $J=6.1$ Hz, 1H, 5-CH), 5.27 (s, 1H, OH); 苯亚甲基: 6.82~6.85 (m, 2H, 3',5'-CH), 7.24 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, 2',6'-CH), 7.41 (s, 1H, 11-CH), 9.79 (s, 1H, ArOH)	23.78, 25.22, 26.96, 28.50, 39.51, 42.71, 50.62, 74.78, 115.52, 125.71, 131.27, 132.28, 138.27, 158.00, 201.29
e	蒽烷基: 0.83 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.37 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.38 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.83 (d, $J=10.55$ Hz, 1H, 7 α -CH), 2.10 (t, $J=6.1$ Hz, 1H, 7 β -CH), 2.51~2.56 (m, 1H, 1-CH), 3.22 (t, $J=6.1$ Hz, 1H, 5-CH), 5.39 (s, 1H, OH); 苯亚甲基: 7.36 (d, $J=8.45$ Hz, 2H, 3',5'-CH), 7.44 (d, $J=8.2$ Hz, 2H, 2',6'-CH), 7.46 (s, 1H, 11-CH)	23.70, 25.05, 26.76, 28.20, 39.50, 42.70, 50.46, 74.65, 128.48, 130.41, 130.99, 132.89, 133.80, 141.38, 201.07
f	蒽烷基: 0.82 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.36 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.38 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.83 (d, $J=10.65$ Hz, 1H, 7 α -CH), 2.09 (t, $J=6.1$ Hz, 1H, 7 β -CH), 2.50~2.56 (m, 1H, 1-CH), 3.20 (t, $J=6.05$ Hz, 1H, 5-CH), 5.44 (s, 1H, OH); 苯亚甲基: 7.51 (s, 1H, 11-CH), 7.58 (d, $J=8.8$ Hz, 2H, 3',5'-CH), 8.21 (d, $J=8.75$ Hz, 2H, 2',6'-CH)	23.72, 25.00, 26.69, 28.11, 39.50, 42.91, 50.40, 74.68, 123.51, 129.47, 130.40, 141.94, 143.54, 146.66, 200.99
g	蒽烷基: 0.79 (s, 3H, 9-CH ₃), 1.37 (s, 3H, 8-CH ₃), 1.42 (s, 3H, 10-CH ₃), 1.82 (d, $J=10.55$ Hz, 1H, 7 α -CH), 2.09 (t, $J=6.1$ Hz, 1H, 7 β -CH), 2.53~2.58 (m, 1H, 1-CH), 3.72 (t, $J=6.15$ Hz, 1H, 5-CH), 5.33 (s, 1H, OH); 呋喃亚甲基: 6.59 (dd, $J=3.45$, 1.80 Hz, 1H, 4'-CH), 6.86 (d, $J=3.4$ Hz, 1H, 5'-CH), 7.19 (s, 1H, 11-CH), 7.79 (d, $J=1.65$ Hz, 1H, 3'-CH)	23.77, 25.09, 26.99, 28.13, 39.43, 43.42, 50.56, 74.67, 112.24, 116.69, 118.26, 137.23, 144.90, 151.13, 201.04

表 2 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒽酮衍生物的 IR 分析结果

Table 2 IR data of the 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanone derivatives

Compd.	IR (KBr) ν/cm^{-1}
a	3474 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2974 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2914 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2866 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1697 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1613 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1493, 1469, 1446 ($\nu_{\text{C=C}}$, 苯环 C=C 环伸缩振动), 1050, 1011 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面内弯曲振动), 838, 771 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面外弯曲振动)
b	3474 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2975 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2920 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2869 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1697 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1611 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1509, 1469, 1446 ($\nu_{\text{C=C}}$, 苯环 C=C 环伸缩振动), 1052, 1011 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面内弯曲振动), 841, 811 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面外弯曲振动)
c	3476 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2974 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2934 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2837 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1694 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1602 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1509, 1464, 1443 ($\nu_{\text{C=C}}$, 苯环 C=C 环伸缩振动), 1052, 1032 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面内弯曲振动), 839 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面外弯曲振动)
d	3410 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2974 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2914 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2866 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1683 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1594 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1511, 1437, 1371 ($\nu_{\text{C=C}}$, 苯环 C=C 环伸缩振动), 1050, 1008 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面内弯曲振动), 832, 758 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面外弯曲振动)
e	3468 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2973 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2917 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2866 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1698 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1615 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1488, 1402, 1370 ($\nu_{\text{C=C}}$, 苯环 C=C 环伸缩振动), 1094 ($\nu_{\text{C-Cl}}$), 1051, 1012 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面内弯曲振动), 840, 800 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面外弯曲振动)
f	3522 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3116 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2974 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2934 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2912 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₃), 2866 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1697 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1611 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1515 ($\nu_{\text{as NO}_2}$), 1341 ($\nu_{\text{s NO}_2}$), 1485, 1392, 1368 ($\nu_{\text{C=C}}$, 苯环 C=C 环伸缩振动), 1046, 1008 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面内弯曲振动), 850, 768 ($\delta_{\text{C-H}}$, 苯环 C—H 面外弯曲振动)
g	3470 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3119 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2975 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₃), 2931 ($\nu_{\text{as C-H}}$, CH ₂), 2919 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₃), 2870 ($\nu_{\text{s C-H}}$, CH ₂), 1693 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1607 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1548, 1472, 1371 ($\nu_{\text{C=C}}$, 呋喃环 C=C 环伸缩振动), 1053, 1011 ($\delta_{\text{C-H}}$, 呋喃环上 C—H 面内弯曲振动), 745 ($\delta_{\text{C-H}}$, 呋喃环 C—H 面外弯曲振动)

表 3 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物的 MS 分析结果
Table 3 MS data of the 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinane derivatives

Compd.	MS (70 eV) m/z (%)
a	256 (M^+ , 10), 238 ($M^+ - H_2O$, 7), 223 ($M^+ - H_2O - CH_3$, 3), 213 ($M^+ - C_3H_7$, 29), 187 (13), 157 (26), 129 (40), 115 (27), 99 (100), 91 (37), 77 (14), 65 (6), 55 (7)
b	270 (M^+ , 11), 252 ($M^+ - H_2O$, 6), 237 (4), 227 (29), 212 (9), 201 (21), 199 (6), 185 (5), 171 (38), 165 (8), 157 (14), 143 (31), 141 (20), 129 (25), 115 (23), 105 (32), 99 (100), 91 (12), 79 (12), 65 (6)
c	286 (M^+ , 24), 268 (5), 244 (7), 243 (37), 228 (13), 217 (87), 187 (100), 173 (10), 159 (44), 145 (20), 121 (47), 115 (33), 99 (72), 91 (13), 79 (13), 77 (15), 55 (8)
d	272 (M^+ , 18), 254 (6), 229 (38), 214 (14), 203 (54), 187 (7), 173 (64), 159 (11), 145 (43), 131 (30), 127 (31), 115 (44), 107 (51), 99 (100), 91 (21), 79 (19), 77 (30), 55 (14)
e	290 (M^+ , 7), 272 (4), 247 (21), 234 (3), 221 (13), 191 (17), 165 (11), 141 (10), 127 (20), 99 (100), 81 (7), 77 (6), 55 (6)
f	301 (M^+ , 14), 283 (19), 258 (33), 202 (36), 156 (20), 141 (38), 99 (100), 91 (13), 81 (17), 77 (23), 71 (27), 55 (20)
g	246 (M^+ , 23), 228 (10), 213 (3), 203 (46), 188 (12), 177 (46), 159 (11), 147 (44), 133 (8), 119 (16), 99 (100), 81 (33), 77 (16), 65 (18), 55 (15)

2.1.2 IR 图谱

化合物 **a~g** 的红外光谱在 $3410 \sim 3522 \text{ cm}^{-1}$ 附近均出现 OH 的伸缩振动吸收峰; 在 $2866 \sim 2980 \text{ cm}^{-1}$ 之间为甲基及亚甲基碳氢键伸缩振动吸收峰; 在 $1683 \sim 1698 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有 $C=O$ 伸缩振动吸收峰; 在 $1594 \sim 1615 \text{ cm}^{-1}$ 有较强的 $C=C$ 的伸缩振动吸收峰; 在 $1464 \sim 1591 \text{ cm}^{-1}$ 区域均有苯环的骨架的伸缩振动吸收峰; 在 $1046 \sim 1053 \text{ cm}^{-1}$ 之间有 $C-O$ 键的伸缩振动吸收峰; 771 cm^{-1} 左右为单取代苯环的面外弯曲或扭曲的特征吸收; $797 \sim 839 \text{ cm}^{-1}$ 区域的吸收峰为对位二取代苯环上两个相邻的 H 的面外弯曲振动。

2.1.3 MS 图谱

EI-MS 数据, 均可见到化合物 **a~g** 的分子离子峰, 且吻合得很好。表 1~3 结果表明: 这些波谱数据表征了目标化合物 **a~g** 的结构, 与预先设计的结构完全吻合。

2.2 化合物 **a~g** 的紫外吸收特征

由表 4 可知, 当助色基团(如 OH, OCH_3 , Cl)或生色基团(如 NO_2)与苯环直接相连时, 发生红移, 同时吸收强度有所增强; 化合物 **a~g** 的摩尔吸光系数均大于 $10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有较强的紫外吸收。化合物 **a, b, c** 的紫外吸收范围和最大吸收波长很接近, 但摩尔吸光系数却有一定差别, 都可作为 UVB ($280 \sim 320 \text{ nm}$)型紫外线吸收剂。化合物 **c** 和 **d** 的紫外吸收范围分别为 $262.0 \sim 406.0$ 和 $262.5 \sim 402.0 \text{ nm}$, 紫外吸收特征非常相似, 紫外线吸收范围、最大吸收波长、摩尔吸光系数都很接近, 具有同时吸收 UVA ($320 \sim 400 \text{ nm}$)和 UVB ($280 \sim 320 \text{ nm}$)的功能。化合物 **f** 和 **g** 的紫外吸收范围分别为 $243.0 \sim 398.0$ 和 $267.5 \sim 403.0 \text{ nm}$, 最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 和

摩尔吸光系数分别为 316.5 nm , $20301.91 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 338.5 nm , $23210.72 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有同时吸收 UVA 和 UVB 的功能。从摩尔吸光系数来看, 目标化合物对紫外线的吸收能力顺序为 $g > e > f > b > d > c > a$ 。

表 4 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物的紫外吸收范围及最大吸收波长
Table 4 Ranges of ultraviolet absorption and the maximum absorption wavelengths of the 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinane derivatives

Compd.	Ultraviolet absorption/nm	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\epsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
a	243.5~361.0	299.5	16154.32
b	252.5~379.0	311.0	19652.02
c	262.0~406.0	325.5	18701.72
d	262.5~402.0	328.0	19051.63
e	247.5~367.0	302.0	21093.24
f	243.0~398.0	316.5	20301.91
g	267.5~403.0	338.5	23210.72

2.3 化合物 **a~g** 的光稳定性

所合成的 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物 **a~g** 在太阳光下的光稳定性实验结果如图 1 所示。

由图 1 可明显看出, 所合成的 7 个化合物在光照下吸光度减小, 同时各摩尔吸光系数也随之发生变化。

对化合物 **a~f** 而言, 其摩尔吸光系数在被阳光照射第 1 d 的变化比较明显, 被阳光照射第 1 d 与未被阳光照射相比, 摩尔吸光系数分别下降了 12.76%, 11.27%, 5.65%, 0.42%, 9.16%, 9.20%; 被阳光照射第 2 d 与第 1 d 相比, 摩尔吸光系数分别下降了 2.01%, 0.46%, 0.96%, 0.32%, 0.78%, 0.12%; 而在被阳光照射第 2 d 以后, 它们的摩尔吸光系数基本不发生变化, 均在 1.22% 以内。对

图1 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物在光照环境下的时间-摩尔吸光系数曲线

Figure 1 Photodegradation of the 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanone derivatives under sunlight

化合物 **g** 而言, 在光照的条件下, 摩尔吸光系数的变化更为明显, 而且在光照环境的 9 d 之内摩尔吸光系数一直在发生变化, 分别下降了 8.61%, 4.80%, 2.70%, 5.09%, 7.80%, 7.08%, 8.87%, 1.75%, 1.52%, 只是在光照第 7 d 之后才趋于稳定. 由此表明: 化合物的稳定性顺序为 $d > c > e > f > b > a > g$, 因此, 除化合物 **g**, 其它 6 个化合物均具有较好的光稳定性.

以同样的实验方法, 对化合物 **a~g** 在室内和避光条件下的摩尔吸光系数变化情况也进行了测定, 其摩尔吸光系数变化趋势如图 2 和图 3 所示.

由图 2 可以看出, 在室内条件下, 各化合物的吸光度下降得并不大, 尤其是化合物 **g** 的稳定性比光照条件下稳定得多. 在室内放置 1 d 后, 化合物 **a~g** 的摩尔吸光系数分别下降了 1.64%, 1.42%, 1.36%, 0.32%, 1.32%, 3.61%, 1.02%. 而在室内放置 2 d 后, 它们的摩尔吸光系数基本不发生变化, 均在 0.31% 以内.

由图 3 可见, 在避光条件下化合物 **a~g** 的稳定性比光照和室内条件下更稳定. 除化合物 **a** 的摩尔吸光系数略有下降外, 其它化合物的摩尔吸光系数反而有所提高, 在 0.41%~3.08% 范围不等.

3 结论

以(一)- α -蒎烯为原料合成了 7 个具有光学活性的新型 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物 **a~g**. 采用 ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS 和 FT-IR 等分析手段对所得化合物的结构进行了鉴定, 并考察了它们的紫外吸收特性及光稳定性. 结果表明: 化合物 **g** 的紫外吸收能力最强, 其次是 **e**, 而 **a** 的紫外吸收能力相对最弱, 紫外吸收能力顺序为 $g > e > f > b > d > c > a$; 化合物 **d** 的光稳定性最好, 而 **g** 的光稳定性最差, 光稳定性顺序为 $d > c >$

图2 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物在室内环境下的时间-摩尔吸光系数曲线

Figure 2 Photodegradation of the 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanone derivatives under indoor circumstance

图3 4-芳亚甲基-2-羟基-3-蒎酮衍生物在避光环境下的时间-摩尔吸光系数曲线

Figure 3 Photodegradation of 4-arylidene-2-hydroxy-3-pinanone derivatives in closed environment

$e > f > b > a > g$. 研究结果为开发新型紫外线吸收剂提供了一个全新的合成方法和新的原料来源.

References

- [1] Wang, Y.-M.; Tang, B.-T.; Ma, W.; Zhang, S.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, *30*, 330 (in Chinese). (王云明, 唐炳涛, 马威, 张淑芬, 有机化学, **2010**, *30*, 330.)
- [2] Pathak, M. A. *Skin Pharmacol.* **1991**, *4*, 85.
- [3] Michihiro, H.; Kimihiko, H.; Genji, I. *JP 6114053*, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *104*, 172755g].
- [4] Cao, Z.; Zhang, Z.-J. *China Surf. Deterg. Cosmet.* **2009**, *39*, 199 (in Chinese). (曹智, 张治军, 日用化学工业, **2009**, *39*, 199.)
- [5] Yu, H.-J.; Zheng, Y.-B.; Du, J.; Liu, J.-P. *China Surf. Deterg. Cosmet.* **2005**, *35*, 248 (in Chinese). (于淑娟, 郑玉斌, 杜杰, 刘建平, 日用化学工业, **2005**, *35*, 248.)
- [6] Ziegler, A.; Jonason, A. S.; Leffell, D. J.; Simon, J. A.; Sharma, H.

- W.; Kimmelman, J.; Remington, L.; Jacks, T.; Brash, D. E. *Nature* **1994**, 372, 773.
- [7] Hochberg, M.; Enk, C. D. *Photochem. Photobiol.* **1999**, 70, 766.
- [8] Broadbent, J. K.; Martincigh, B. S.; Raynor, M. W.; Salter, L. F.; Moulder, R.; Sjöberg, P.; Markides, K. E. *J. Chromatogr. A* **1996**, 732, 101.
- [9] Stokes, R.; Diffey, B. *Int. J. Cosmet. Sci.* **1999**, 21, 341.
- [10] Yao, X.-Y. *Chin. J. Health Lab. Technol.* **2005**, 15, 236 (in Chinese).
(姚孝元, 中国卫生检验杂志, **2005**, 15, 236.)
- [11] Lang, G.; Deflandre, A.; Beck, B. *DE 3402645*, **1984** [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 216224].
- [12] Forestier, S.; Lang, G.; Sainte-Beuve, E. *DE 3629241*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1988**, 108, 43839].
- [13] Lang, G.; Foxestier, S.; Lagrange, A.; Moire, C.; Deflandre, A. *DE 3833706*, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 153349].
- [14] Zhen, J. *Sci. Chem. Commodity* **2010**, 33, 18 (in Chinese).
(郑洁, 日用化学品科学, **2010**, 33, 18.)
- [15] Qian, M.-X. *Chemistry* **1985**, (12), 28 (in Chinese).
(钱铭熙, 化学通报, **1985**, (12), 28.)
- [16] Wang, S.-F.; Li, Y.-P.; Zhang, M.-G. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 1612 (in Chinese).
(王石发, 李艳苹, 张明光, 有机化学, **2007**, 27, 1612.)
- [17] Yang, Y.-Q.; Li, Y.-P.; Wang, S.-F.; Gu, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 1082 (in Chinese).
(杨益琴, 李艳苹, 王石发, 谷文, 有机化学, **2009**, 29, 1082.)
- [18] Liu, H.-M. *Practical Spectral Analysis for Organic Compounds*, Zhengzhou University Press, Zhengzhou, **2008** (in Chinese).
(刘宏民, 实用有机光谱解析, 郑州大学出版社, 郑州, **2008**.)
- [19] Cao, J.-F.; Zhou, J. *China Surf. Deterg. Cosmet.* **2004**, 27, 259 (in Chinese).
(曹锦芳, 周洁, 日用化学工业, **2004**, 27, 259.)
- [20] Scalia, S.; Casolari, A.; Iaconinoto, A.; Simeoni, A. *J. Pharm. Biomed.* **2002**, 30, 1181.

(Qin, X.)