

# 实验 11 光引发剂 HMEM 的合成

## 思考题

(1) 实验过程中，反应烧瓶置于冰浴之中，并且甲基丙烯酰氯采取滴加的方式与原料混合，这么做的目的是什么？

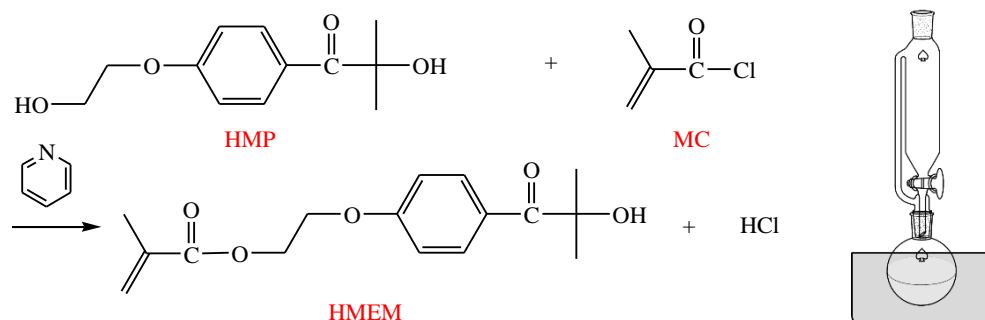
(2) 反应产物用薄层层析法可得到三个点，这三个点分别是什么物质？反应可能有哪些副产物？

## 一、实验目的

- (1) 掌握光引发剂 HMEM 的合成方法；
- (2) 掌握层析法分离纯化物质的方法。

## 二、实验原理

本实验以光引发剂 HMP (2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone 2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮) 为原料，利用其分子上的羟基与甲基丙烯酰氯通过萧滕-鲍曼反应 (Schotten-Baumann)，合成带双键的光引发剂 HMEM，反应方程及装置如下图所示。



## 三、实验原料及装置

### 1. 实验原料：

丙酮 50 mL，吡啶 2.5 mL，2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮 (HMP) 7.5 g，甲基丙烯酰氯 (MC) 3.4 g。

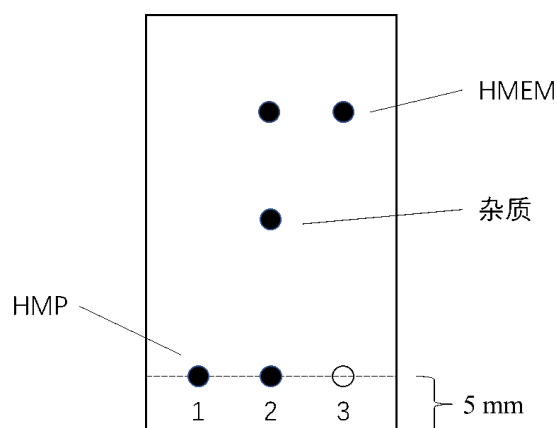
2. 实验仪器：圆底烧瓶、恒压滴液漏斗、磁力搅拌器、水缸、烧杯。

## 四、实验步骤

1、反应在 250 mL 的单口烧瓶中进行。在反应烧瓶中加入 7.5 g 的 HMP (固体粉末)，再加 37.5 mL 丙酮搅拌至溶解，然后加入新制的 2.5 mL 吡啶；把反应烧瓶置于冰浴中，称取 3.4 g 的 MC (密度 1.08g/mL，3.15 mL) 溶于 12.5 mL 丙酮中，搅拌均匀后加入恒压滴液漏斗中；

2、在避光环境下，以 6-7 秒/滴的速率将 MC 丙酮溶液滴加到反应烧瓶中；

- 3、MC 滴加完成后，反应体系继续在冰浴环境中反应 12 小时即得反应粗产物。因反应时间较长，可取实验室保存的反应产物进行下一步操作；
- 4、鉴别粗产物组成：取实验室保存的反应粗产物滴于棕色样品瓶中，加入适量丙酮稀释备用。取实验室 HMP 样品用丙酮稀释后备用。取实验室保存纯化 HMEM 光引发剂样品用丙酮稀释后备用。如下图所示，取一小块硅胶板，在硅胶板距底部 5mm 左右用铅笔画一条线，在这条线上取 3 个相同间隔的点，并用铅笔标注 1、2、3 号，注意三个点之间不要间隔太小（大约 1 厘米左右），由于边缘效应的存在，请不要距离边缘太近。首先，点样毛细管蘸取 HMP 稀释液，均匀地将其点在硅胶板上的 1 号点上；然后用点样毛细管蘸取样品瓶中的反应产物稀释液，均匀地将其点在硅胶板上的 2 号点上；另取一根点样毛细管蘸取纯净的 HMEM 样品（对比样），均匀地将其点在硅胶板上的 3 号点上，等待硅胶板上的三个点上的溶剂挥发之后，配制薄层层析展开剂（氯仿：丙酮=5:1，v:v），将点样的硅胶板放置于含有展开剂的展开槽中（展开槽中展开剂高度低于 5 mm），等待展开剂上升至硅胶板的三分之二处，将硅胶板用镊子夹出，溶剂挥发之后，放置于紫外暗箱中观察。
- 5、在紫外灯下一般可观察到 3 个点，最上面的为 HMEM 产物、中间点为杂质点、最下面为 HMP 原料点；



- 6、“HMEM 纯化方案” 具体见附录。

## 五、实验注意事项

实验过程中需严格遵守实验室规章制度，穿带好实验服、护目镜、口罩和手套等防护用品，注意实验安全；恒压滴液漏斗的滴速不易控制，请缓慢调节阀门，保持耐心！

## 附录：纯化部分

- 1、反应液利用旋转蒸发器除去有机溶剂，以硅胶作固定相，丙酮作洗脱剂和展开剂进行柱层析分离；利用薄层层析法，检测产物；

- 2、将洗脱剂和硅胶混合后装入柱子，硅胶约填满层析柱的 2/3；驱赶出柱内残留的气泡，静置半天待用；准备并标记好约 20 个 25 mL 的锥形瓶待用；
- 3、通过层析柱阀门缓慢调整柱子中已沉降硅胶中的上层清液，直至上清液离沉降的硅胶层界面约 1 cm，关闭层析柱阀门，把反应产物沿着层析柱四壁缓慢加入到层析柱；
- 4、打开层析柱阀门，待反应产物的液面接近硅胶层界面时，关闭层析柱阀门，用洗脱剂（可以用已流出的干净洗脱剂）加满层析柱后再打开层析柱阀门；注意不断补充层析柱内的洗脱剂，防止硅胶界面与空气接触；
- 5、待样品线接近柱子一半的时候，开始间隔取样，观察并记录 HMEM 的流出时间；待薄层层析板出现第一个点时（可能是产物 HMEM），换“0”号锥形瓶，开始连续地接收流出液，每 20 mL 更换一个锥形瓶；同时对收集得到的锥形瓶中的液体及时做薄层层析分析，观察样品点的变化；
- 6、当层析板上出现明显的其他杂点时，改用较大锥形瓶收集，直到产物 HMEM 的点明显变淡甚至消失为止，关闭层析柱阀门；
- 7、收集纯净的 HMEM 流出液，旋蒸后得到黄色油状液体 HMEM 的丙酮溶液，测固含量后，密封避光低温保存；
- 8、对有其它杂点的流出液，重复上述步骤再次过柱子纯化；最后即是本次实验的总收率。

## 六、参考文献

- [1] Guo X, Weiss A and Ballauff M. *Macromolecules* 1999, 32, 6043
- [2] Wang Y, Li L, Wang Y et al. *Langmuir* 2021,37,21,6388-6396.
- [3] Ye Z, Li L, Dai L et al. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(21) : 3018-3030.
- [4] 刘小驰，秦丽，田雨川，余玄机，李莉，郭旭虹. *功能高分子学报*,2013,26(03):294-316.
- [5] 周倩，李莉，张涛，付智楠，郭旭虹. *华东理工大学学报(自然科学版)*,2019,45(04):541-547.
- [6] 王伟华，韩浩亚，田雨川，李莉，郭旭虹. *华东理工大学学报(自然科学版)*,2015,41(03):277-280.