

瓶中混合,逐滴加入 1.5 ml 浓硫酸,冷却至室温。放入经改造专用于有机合成的微波炉中心,240 W 辐射 6 min 冷却到室温,抽滤,蒸馏水洗涤,干燥。无水乙醇溶解,抽滤,将滤液减压蒸馏后得到褐色产品。抽滤,蒸馏水洗涤,干燥得到白色结晶粉末。此产物经 95% 乙醇重结晶,得白色针状晶体。测定熔点并计算产率。

2 结果与讨论

微波的辐射功率、辐射时间、催化剂的用量及反应物配比等因素对 7-羟基-4-甲基香豆素产率有影响。

2.1 微波炉输出功率对产率的影响

依照实验步骤“1.3”,改变微波炉输出功率,结果见表 1。

表 1 微波炉输出功率对 7-羟基-4-甲基香豆素产率的影响

Table 1 Effect of microwave irradiation power on the yield of 7-hydroxy-4-methylcoumarin

输出功率 Irradiation power (W)	产率 Yield (%)	输出功率 Irradiation power (W)	产率 Yield (%)
96	69.3	256	83
180	78.5	288	79.6
220	80.7	384	68.3
240	84.1		

由表 1 可知,微波炉输出功率过小反应不完全,过大则会造成反应物及产物的局部炭化,本实验以 240 W 为宜。

2.2 反应时间对产率的影响

在辐射功率为 240 W 的条件下,改变微波辐射时间,7-羟基-4-甲基香豆素的产率结果见表 2。

表 2 反应时间对 7-羟基-4-甲基香豆素产率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield of 7-hydroxy-4-methylcoumarin

反应时间 Reaction time (min)	产率 Yield (%)	反应时间 Reaction time (min)	产率 Yield (%)
3	69.3	6.5	81.8
3.5	72.9	7	80.7
5	79.5	7.5	77.3
6	84.1		

表 2 表明,辐射时间少于 6 min,反应不完全;超

过 6 min 会造成反应物挥发,本实验以 6 min 为宜。

2.3 催化剂(浓硫酸)的用量对产率的影响

依照实验步骤“1.3”,改变催化剂(浓硫酸)的用量。结果见表 3。实验表明,浓 H_2SO_4 用量以 1.5 ml 为宜。

表 3 浓硫酸用量对 7-羟基-4-甲基香豆素产率的影响

Table 3 Effect of concentrated sulfuric acid on the yield of 7-hydroxy-4-methylcoumarin

浓硫酸 Concentrated sulfuric acid (ml)	产率 Yield (%)	浓硫酸 Concentrated sulfuric acid (ml)	产率 Yield (%)
1.2	69.2	1.5	84.4
1.3	80.7	1.6	81.8
1.4	83.1	1.7	79.5

2.4 反应物比对产率的影响

改变反应物质量比的结果见表 4。可见间苯二酚(g)/乙酰乙酸乙酯(ml)为 5.5/6.8 时产率最高。

表 4 反应物比对 7-羟基-4-甲基香豆素产率的影响

Table 4 Effect of the proportion of reactants on the yield of 7-hydroxy-4-methylcoumarin

间苯二酚 1,3-benzenediol (g)	产率 Yield (%)	间苯二酚 1,3-benzenediol (g)	产率 Yield (%)
乙酰乙酸乙酯 ethyl acetoacetate (ml)		乙酰乙酸乙酯 ethyl acetoacetate (ml)	
5.5/6.4	72.3	5.5/7.2	79.5
5.5/6.8	84.3	5.5/8.0	77.3

以 KBr 为压片,在 500~4000 cm^{-1} 范围内测定产物 7-羟基-4-甲基香豆素各官能团的红外光谱表明: 3159 cm^{-1} , 1679 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1451 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} , 1068 cm^{-1} , 982 cm^{-1} 为特征吸收峰,与产物 7-羟基-4-甲基香豆素各官能团的吸收吻合。测定产物熔点为: 189~192 $^{\circ}C$,与文献 [10] 报道的 190~192 $^{\circ}C$ 相符。

3 结论

微波辐射合成 7-羟基-4-甲基香豆素最佳反应条件为: 间苯二酚 5.5 g, 乙酰乙酸乙酯 6.8 ml, 浓硫酸 1.5 ml, 微波功率 240 W, 微波辐射时间 6 min, 产率 84.1%。

(下转第 52 页 Continue on page 52)

表 5 配体及配合物的热分析数据

Table 5 Data of DTA of the ligands and complexes

配体及配合物 Ligand or complex	熔化吸收峰 Melt Endothermic peak (°C)	气化吸收峰 Gasification endothermic peak (°C)	分解氧化放热峰 Decomposed oxidation exothermic peak (°C)
2, 4-二氯苯氧乙酸 HDCP	142	253	
邻菲罗啉 phen	112	269	318
8-羟基喹啉 hq	72	207	
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)合镧(III) La(DCP) ₃	129		293, 536
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)合钇(III) Y(DCP) ₃	146		314, 542
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·邻菲罗啉合 镧(III) La(DCP) ₃ ·phen	270		303, 524, 567
三(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·邻菲罗啉合 钇(III) Y(DCP) ₃ ·phen	244		318, 510, 582
二(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·8-羟基喹啉 合镧(III) La(DCP) ₂ ·hq	122		301, 512
二(2, 4-二氯苯氧乙酸 酸根)·8-羟基喹啉 合钇(III) Y(DCP) ₂ ·hq	142	315, 540	

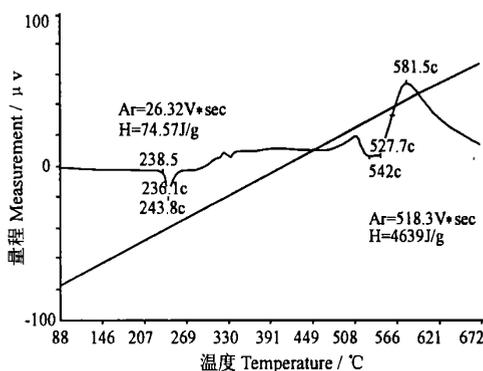


图 6 Y(DCP)₃phen的差热分析

Fig. 6 Differential thermal analysis of Y(DCP)₃phen

参考文献

- 郭伯生. 稀土农用研究的现状与前景. 中国稀土学报, 1985, 3 (3): 89.
- 高小霞. 稀土农用与电化学分析. 北京: 北京大学出版社, 1997.
- 朱福森. 稀土-2, 4-D配合物的研究. 上海师范大学学报(自然科学版), 1992, 21 (3): 66.
- Hussein R H et al. Microbios Letter, 1981, 16 (62): 85.
- 邓洪, 陈超球, 梁利芳. 稀土-2, 4-D邻菲罗啉配合物的研究. 广西科学, 2001, 8 (2): 105-107.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 47页 Continue from page 47)

参考文献

- He Longjiang. Medicine and Pharmacy, 1999, 22 (4).
- 朱爱平. 香豆素化合物在不同荧光溶剂中的研究. 物理化学学报, 1998, (6): 552-555.
- 杜大明, 王永梅. 微环境下对长链酯光化学和光物理过程的影响. 高等学校化学学报, 1998, (10): 1611-1613.
- 周为群, 曹阳. 7-羟基-4-甲基香豆素的倍频性能研究. 化学研究与应用, 1998, 10 (2): 173-175.
- 周成栋, 吴世康. 香豆素工艺合成的改进. 应用化学, 1992, 9 (3): 79-82.
- 陆模文, 胡文祥. 有机微波化学研究进展. 有机化学, 1995, (15): 561-566.

- 何力敏. 微波化学. 化工时刊, 1998, (3): 3-7.
- Gedye R, Smith F, Westaway K et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetra Lett, 1986, 27 (3): 279-282.
- Varma R S, Naicker K P, Kumar K et al. Solvent-free organic transformations using supported reagents and microwave irradiation. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1999, 34 (2): 113-120.
- 樊能廷编著. 有机合成事典. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 806-807.

(责任编辑: 邓大玉)