



1, 1, 1-三(4-羟基苯基)乙烷的合成与纯化

谢 嵩, 杜 悦, 陈晓婷, 唐旭东
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 以苯酚和乙酰丙酮为原料, 在酸性条件下反应合成了 1, 1, 1-三(4-羟基苯基)乙烷 (THPE), 并对其进行了纯化处理; 分别采用红外光谱、差示扫描量热法和液相色谱对产品的结构和纯度进行表征。结果表明 THPE 的最佳合成条件为: 苯酚与乙酰丙酮物质的量比 8 : 1, 催化剂浓硫酸和助催化剂巯基丙酸的用量是苯酚质量的 6% 和 2.1%, 反应温度 50 °C。THPE 粗产品收率为 74%, 经三次提纯后 THPE 纯度可以达到 99.52%。

关键词: 1, 1, 1-三(4-羟基苯基)乙烷; 纯化; 乙酰丙酮; 苯酚

中图分类号: O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)02-0030-04

Synthesis and Purification of 1, 1, 1-tri-(p-hydroxyphenyl) ethane

XIE Song, DU Yue, CHEN Xiaoting, TANG Xudong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: 1, 1, 1-tri-(p-hydroxyphenyl) ethane (THPE) was first prepared from acetylacetone and phenol under the acidic condition and then purified. It was also characterized by DSC, FT-IR, and liquid chromatography. The results showed that the optimum conditions for its synthesis, under which the yield of the crude THPE was 74%, were as follows: the molar ratio of phenol and acetylacetone was 8 : 1; the consumption of catalyst (concentrated sulphuric acid) and the cocatalyst (sulphur propionic acid) was 6% and 2.1% respectively of the mass of phenol; the reaction temperature was 50 °C. The purity of THPE can reach 99.52% after three times purifications.

Key words: 1, 1, 1-tri-(p-hydroxyphenyl) ethane; purification; acetylacetone; phenol

1, 1, 1-三(4-羟基苯基)乙烷 (THPE), 是三官能团酚类化合物, 可用作多种聚合物 (如聚碳酸酯、环氧树脂、聚芳酯、黏合剂以及涂料等) 的交联剂或支化剂^[1], 也可作为制备抗氧化剂的中间体。在聚合物结构中引入 THPE 可提高很多重要性能, 如硬度、耐热性、耐溶剂性以及黏结性等, 在超支化聚合物中引入 THPE, 可拓展其应用领域^[2-5]。

THPE 通常是以 4-羟基苯乙酮和苯酚为原料在酸性条件下制得^[1], 但此法所得产物的收率较低, 副产物双酚 A 含量较高, 且 4-羟基苯乙酮价格较贵, 成本较高。本文以乙酰丙酮和苯酚为原料, 浓硫酸为催化剂, 巯基丙酸为助催化剂, 制备 THPE, 并对其结构进行了表征。这种方法与前者相比简单方便, 收率高, 成本低。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

苯酚, 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; 巯基丙酸, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 浓硫酸, 分析纯, 天津市苏庄化学试剂厂; 乙酰丙酮, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 二氯甲烷、硼氢化钠, 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂; 甲醇, 分析纯, 天津市北方化学试剂玻璃仪器采购销售中心。

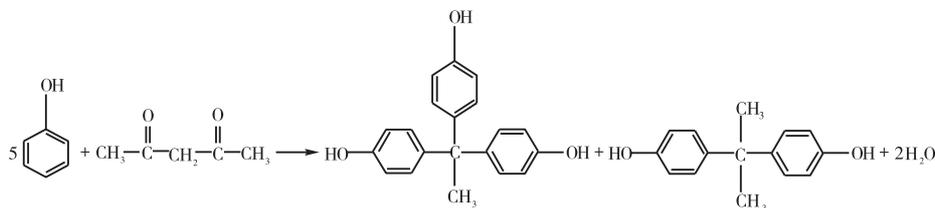
VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; DSC 141 型差示扫描量热仪, 法国 Setaram 公司; SPD-10A LC-10ATVP 型液相色谱仪, 色谱柱为 shim-pack VP-ODS 150 L × 4.6。液相色谱

测试条件: 流动相为体积分数 45% 的乙腈水溶剂, 流量 1 mL/min, 检测波长 278 nm, 进样量为每分钟注射 5 μ L.

1.2 THPE 的合成与纯化

1.2.1 THPE 的合成

THPE 的合成反应方程式如下:



在装有机械搅拌器、温度计、冷凝管和滴液漏斗的 500 mL 四口瓶中加入 95.8 g (1.02 mol) 苯酚和 2 g 巯基丙酸, 搅拌, 15 min 内滴加 13 mL (0.13 mol) 乙酰丙酮, 升温至 45 $^{\circ}$ C, 10 min 内滴加 3 mL 浓硫酸, 保持体系温度为 48 ~ 50 $^{\circ}$ C, 搅拌反应 24 h. 随后降温至 30 $^{\circ}$ C, 加入二氯甲烷, 搅拌 1 h, 过滤, 40 $^{\circ}$ C 真空干燥 8 h 得 THPE 粗产品.

1.2.2 THPE 的纯化

将 40 g 粗产品加入 190 mL 体积分数为 37% 的甲醇水溶液中进行第一次纯化, 室温搅拌 30 min, 过滤, 得到浅黄色产物; 将 20 g 一次纯化后的 THPE 溶于 46.5 mL 甲醇中进行第二次纯化, 完全溶解后, 1 h 内边搅拌边滴加 NaBH_4 水溶液, 滴加完后继续搅拌 30 min, 溶液为暗黄色, 过滤得浅黄色粉末, 40 $^{\circ}$ C 真空干燥 12 h; 按照第二次纯化的方法进行第三次纯化.

2 结果与讨论

2.1 THPE 合成

以乙酰丙酮和苯酚为原料合成了 THPE, 研究原料配比、催化剂及助催化剂用量和反应温度等因素对 THPE 收率的影响.

2.1.1 原料比对 THPE 收率的影响

苯酚和乙酰丙酮是反应的主要原料, 浓硫酸和巯基丙酸的用量是苯酚质量的 6% 和 2%, 表 1 是苯酚和乙酰丙酮比对 THPE 收率的影响.

表 1 原料比对 THPE 收率的影响

Tab.1 Effect of the reactant ratio on yield of THPE

$n(\text{苯酚}) : n(\text{乙酰丙酮})$	7 : 1	8 : 1	9 : 1	10 : 1
收率/%	68	74	63	56

由表 1 可知, 随着苯酚和乙酰丙酮物质的量比的增大, THPE 的收率也相对增大. 当苯酚与酮类反应时, 苯酚过量能得到较高的收率^[6], 这是因为随着苯

酚用量的增大, 有利于苯酚与乙酰丙酮充分接触反应, 从而提高乙酰丙酮转化率; 当苯酚与乙酰丙酮的物质的量比为 8 : 1 时产物的收率最高, 继续增大其物质的量比, 收率反而下降; 这可能是苯酚与 THPE 均属于酚类化合物, 容易形成互溶体系, 过量的苯酚促进了 THPE 在洗涤用溶剂二氯甲烷中的溶解, 从而降低了收率. 另外, 苯酚过量太多也会增加原料成本.

2.1.2 浓硫酸加入量对 THPE 收率的影响

固定 $n(\text{苯酚}) : n(\text{乙酰丙酮}) = 8 : 1$, 研究催化剂浓硫酸用量对 THPE 收率的影响, 结果见表 2. 当不加催化剂时, 得不到产品, 浓硫酸用量为苯酚质量的 6%, 即 95.8 g 苯酚加入浓硫酸 3 mL, 收率较高, 再进一步增加浓硫酸用量, 收率虽有所提高, 但产品颜色较深, 因此选定浓硫酸的用量为苯酚质量的 6%.

表 2 催化剂浓硫酸用量对 THPE 收率的影响

Tab.2 Effect of the catalyst on yield of THPE

$m(\text{浓硫酸}) : m(\text{苯酚})$	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08
收率/%	0	38	60	74	75

当浓硫酸用量逐渐增大, 收率也随着增大, 这是因为主反应的催化剂为氢离子, 当氢离子浓度低时, 催化作用弱, 造成主反应速率过慢, 使酚羟基的氧化等副反应占主导; 而当浓硫酸用量增大时, 随着氢离子浓度的增加, 主反应速率加快, 收率也随着提高; 但随着浓硫酸用量继续增加, 磺化等副反应也会增多, 后处理困难, 并且收率增加也不明显.

2.1.3 巯基丙酸用量对 THPE 收率的影响

固定 $n(\text{苯酚}) : n(\text{乙酰丙酮}) = 8 : 1$, 浓硫酸的用量为苯酚质量的 6%, 研究助催化剂巯基丙酸用量对 THPE 收率的影响, 结果见表 3.

表 3 巯基丙酸用量对 THPE 收率的影响

Tab.3 Effect of the cocatalyst on yield of THPE

$m(\text{巯基丙酸}) : m(\text{苯酚})$	0.005	0.010	0.021	0.031
收率/%	61	72	74	64

由表 3 可知, 巯基丙酸的加入使得 THPE 收率增加, 这是因为巯基丙酸作为助催化剂起到了和水一致的传递质子的作用, 而且巯基丙酸是在有机相间传递质子, 加快了缩合的速率. 随着巯基丙酸用量增加, 辅助催化作用逐渐加强, 缩合反应速率逐渐加快, 收率也逐渐提高, 当巯基丙酸质量为苯酚质量的 2.1% 时, 收率最高; 但用量过大, 其与主催化剂的协同作用减弱, 收率反而会降低, 且其毒性大, 难以回收^[7].

2.1.4 反应温度对 THPE 收率的影响

苯酚和乙酰丙酮的物质的量比为 8 : 1, 浓硫酸和巯基丙酸的用量是苯酚质量的 6% 和 2.1%, 研究反应温度对 THPE 收率的影响, 结果见表 4.

表 4 反应温度对 THPE 收率的影响

Tab.4 Effect of the temperature on yield of THPE

反应温度/°C	40	50	60	70
收率/%	63	74	70	51

表 5 纯化条件对 THPE 收率及纯度的影响

Tab.5 Effect of the purification conditions on yield and purity of THPE

$m(\text{THPE})/\text{g}$	$V(\text{甲醇})/\text{mL}$	$m(\text{NaBH}_4)/\text{mg}$	$V(\text{水})/\text{mL}$	收率/%	纯度/%
20	45	20	120	77	90.11
20	45	20	140	76	88.79
20	35	20	120	77	88.83
20	30	20	120	75	89.95

从表 5 可以看出, 甲醇体积和水的体积对收率影响都不大, 但是随着甲醇体积的减少和水体积的增加产品纯度都有所下降. 因此, 纯化最佳条件为: THPE 20 g、甲醇 45 mL、 NaBH_4 20 mg、水 120 mL.

图 1 是三次纯化后的液相色谱图.

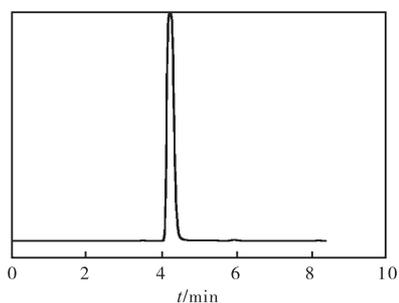


图 1 三次提纯后 THPE 液相色谱图

Fig.1 Liquid chromatographs of THPE after three purifications

液相色谱表明苯酚、双酚 A 和 THPE 保留时间分别为 3.48 min、5.86 min 和 4.22 min. 由该图可以计算出, 纯化后的 THPE 纯度可以达到 99.52%. 粗产

由表 4 可知, 随着反应温度的升高, 收率增加, 当反应温度为 50 °C 时, 收率达到最大, 这是因为反应速率随着反应温度的升高而加快; 但当反应温度高于 50 °C 时, 副反应增加, 因此收率反而降低^[6].

除上述各种因素外, 反应完成后用于去除反应副产物双酚 A 的二氯甲烷用量也影响 THPE 的收率. 二氯甲烷用量过小, THPE、双酚 A 和二氯甲烷形成混溶体系, THPE 收率降低; 二氯甲烷用量过大, THPE 在二氯甲烷中的溶解量也会增加. 实验发现 1 g 粗产品 THPE 用 7 mL 二氯甲烷洗涤时, THPE 粗产品收率最高, 可达 74%.

2.2 THPE 的纯化与表征

THPE 粗产品中杂质主要是原料苯酚和副产物双酚 A, 需要用甲醇纯化, 并用硼氢化钠脱色. 表 5 为纯化条件对产品收率及纯度的影响.

品及一、二、三次纯化样品的纯度分别为 90.11%、96.39%、97.81%、99.52%, 纯化收率分别为 74%、77%、97%、96%.

图 2 是 THPE 的红外光谱图, 图 3 为 THPE 的 DSC 曲线. 图中可以看出, 3 265 cm^{-1} 处为羟基的振动峰; 3 019、2 983 cm^{-1} 处为甲基的振动峰, 1 621 ~ 1 375 cm^{-1} 为苯环的精细结构. DSC 测定结果表明合成的 THPE 熔点为 247.7 °C, 且熔融峰很窄, 与文献^[4]相符.

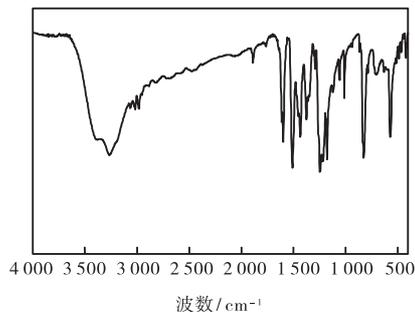


图 2 THPE 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectrum of THPE

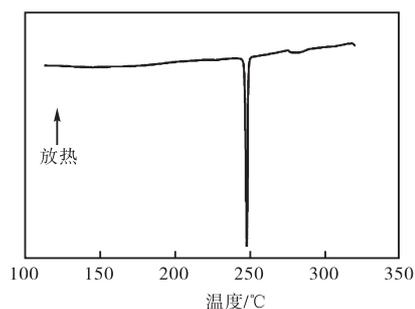


图3 THPE的DSC曲线
Fig.3 DSC curve of THPE

3 结 论

以苯酚和乙酰丙酮为原料,在酸性条件下反应合成了1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷.实验得到的THPE最佳反应条件为: $n(\text{苯酚}) : n(\text{乙酰丙酮}) = 8 : 1$,催化剂浓硫酸和助催化剂巯基丙酸的质量是苯酚质量的6%和2.1%、反应温度为50℃.粗产品的收率为74%,纯度为90.11%,粗产品经三次提纯后纯度可达99.52%.

参考文献:

[1] Liou G S, Hsiao S H, Huang H M, et al. Synthesis and

photophysical properties of novel organo-soluble polyarylates bearing triphenylamine moieties [J]. Journal of Polymer Research, 2007, 14(3): 191-199.

- [2] Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes [J]. Polymeric Preprints, 1988, 29(2): 310-311.
- [3] Kim Y H, Webster O W. Water soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle?" [J]. Journal of the American Chemical Society, 1990, 112(11): 4592-4593.
- [4] Kim Y H, Webster O W. Hyper branched polyphenylenes [J]. Macromolecules, 1992, 25: 5561-5572.
- [5] Kim Y H, Beckerbauer R. Role of end groups on the glass transition of hyper branched polyphenylene and triphenylbenzene derivatives [J]. Macromolecules, 1994, 27(7): 1968-1971.
- [6] 吴婷, 刘鹏清, 王玲, 等. 新型双酚 A 衍生物: 1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷的合成 [J]. 化学试剂, 2010, 32(12): 1070-1072.
- [7] 姚映钦, 刘军, 唐四丁, 等. 有机化学实验中合成双酚 A 的反应机理 [J]. 建材高教理论与实践, 1996(3): 57-59.

责任编辑: 周建军