

# 相转移催化合成对苯乙炔聚合物发光材料 中间体4-丁氧基苯酚的研究 (I)\*

舒学军, 卢胜林, 徐前瑞, 史伟伟, 吴已超  
(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 近几年来二烷氧基取代对苯乙炔聚合物 (PPV) 发光功能材料广泛应用于液晶彩电、电脑等家电和飞机彩色液晶显示屏中, 该文研究了利用相转移催化反应在不同的催化剂反应条件下, 合成二烷氧基取代对苯乙炔聚合物 (PPV) 发光功能材料的中间体4-丁氧基苯酚, 在氢氧化钠存在下对苯二酚与溴代正丁烷 60~65 °C 反应 3 h 条件下合成4-丁氧基苯酚, 产品收率达 90% 以上。对不同的催化剂的使用和反应时间进行了条件优化, 对产品4-丁氧基苯酚的 IR 谱图、NMR 谱图进行了确认和详细的分析。

**关键词:** 4-丁氧基苯酚; 相转移催化; 合成; 对苯二酚; 溴代正丁烷

**中图分类号:** O625.3   **文献标志码:** A   **文章编号:** 0529-6579-(2011) 05-0079-04

## Synthesis of *p*-Phenylene Vinylene Polymer Photoluminescent Material Intermediate of 4-Butyloxyphenol by Phase Transfer Catalytic Reaction (I)

SHU Xuejun, LU Shenglin, XU Qianrui, SHI Weiwei, WU Yichao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract:** In recent years, Dialkoxyl substituted *p*-phenylene vinylene polymer (PPV) photoluminescent function materials were widely applied in LED (LCD) TV, and computer, electrical equipments and aircraft color LED (LCD) displays. In this work, we used different catalysts to synthesize dialkoxyl substituted PPV photoluminescent function materials intermediate of 4-butyloxyphenol by phase transfer catalytic reaction. 4-Butyloxyphenol was synthesized using hydroquinone and butyl bromine in toluene solvent in the presence of sodium hydrate, by using different phase transfer catalyst. The product's yield was over 90% under the reaction temperature of 60~65 °C and the reaction time of 3.0 h. The different catalysts and reaction times were optimized and discussed. The structures of products were characterized by FTIR and NMR spectroscopy.

**Key words:** 4-butyloxyphenol; phase transfer catalysis; synthesis; hydroquinone; butyl bromine

4-丁氧基苯酚是一种名叫大茴香醚类的香料化合物<sup>[1-2]</sup>, 是具有很浓茴香味的白色晶体, 可以用于配制食用香料和香烟用香料<sup>[3-4]</sup>。同时它也是一种重要的有机合成中间体, 应用于农药、染料、化学试剂等的合成中<sup>[5-7]</sup>, 药品如用于喘息定、安痲息、利凡诺<sup>[8-11]</sup>的合成。近 7~8 年来也用于合成新型二烷氧基对苯乙炔聚合物 (PPV) 导电发光功能材料<sup>[12-16]</sup>, 用于彩色液晶显示屏的发光材

料<sup>[17-21]</sup>, 广泛用于液晶彩电、电脑等家电、电子仪器和飞机液晶显示屏中<sup>[20-21]</sup>。因此, 深入研究 4-丁氧基苯酚的合成方法是具有重要的现实意义, 本文对相转移催化合成 4-丁氧基苯酚进行了研究。

对于 4-丁氧基苯酚的合成, 经典方法为利用酚钠和溴丁烷的 Williamson 方法, 以及对苯二酚的碱性乙醇溶液中与溴丁烷反应<sup>[1-4]</sup>。前者反应条件苛刻, 操作繁杂且收率不高, 后者反应速度慢, 对

\* 收稿日期: 2011-02-21

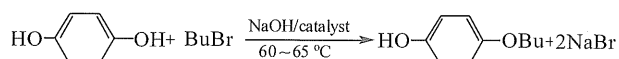
基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (2008GZH0026)

作者简介: 舒学军 (1966 年生), 男, 副教授; E-mail: shuxjin@163.com

苯二酚原料较多, 产品纯度不高, 产率也不高, 收率一般为 50% ~ 70%。

笔者对相转移催化合成 4-丁氧基苯酚进行了研究, 具有产率高 (一般可达 90% 以上)。反应条件温和, 操作方便, 环境污染小等优点, 不仅适用于实验室合成, 而且可应用于工业化生产。

本文研究了在相转移催化剂的存在下, 对苯二酚与溴代正丁烷发生双分子亲核取代 SN2 反应, 相转移催化剂能将水相中的负离子带入有机相中, 和对苯二酚负离子能形成紧密离子对, 能把对苯二酚负离子带入有机相中和溴代正丁烷进行反应, 生成 4-丁氧基苯酚:



其中催化剂为聚乙二醇 (PEG-400)、HA-1 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>MeCH<sub>2</sub>PhCl<sup>-</sup> 双十八烷基甲基胺氯化苄季铵盐, 自制]、三乙胺氯化苄铵盐 (TEBAC), 以上相转移催化剂都有工业产品 (*w* > 98.5%) 可购买, 在有机合成工业和农药合成上应用广泛。

## 1 实验部分

### 1.1 化学试剂和仪器

对苯二酚: 分析纯 (上海试剂二厂); 溴代正丁烷: 化学纯 (上海试剂三厂); PEG-400: 化学纯 (上海试剂二厂); 催化剂 HA-1 [双十八烷基甲基胺氯化苄季铵盐 (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>MeCH<sub>2</sub>PhCl<sup>-</sup>, 自制]; 三乙胺氯化苄铵盐 (Et<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>PhCl<sup>-</sup>): 化学纯 (上海试剂二厂), 无水乙醇、甲苯等试剂均为分析纯。岛津 Shimadzu IR-435 型红外光谱仪; 样品 KBr 压片; 岛津 Shimadzu GC-16A 型气相色谱仪; 核磁共振: Bruke-400MHz 型核磁共振仪。CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, TMS 为内标; 熔点: XT-5A 型显微熔点测定仪。

### 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂 HA-1 [(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>MeCH<sub>2</sub>PhCl<sup>-</sup>] 的制备<sup>[22]</sup> 催化剂 HA-1 按照文献 [22] 制备, 在装有电磁搅拌器、球形冷凝器和滴液漏斗的 250 mL 三口反应瓶中, 加入 53.6 g (0.1 mol) (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>NMe, 170 mL 异丙醇。加热到 60 °C, 慢慢滴入 12.6 g (0.1 mol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl 氯化苄, 30 min 滴加完, 然后, 加热到 70 °C 回流反应 14 h, 停止反应。把装置改成蒸馏装置, 把溶剂异丙醇蒸出, 冷却得到固体, 过滤, 用 80 mL 石油醚 (沸

点 60 ~ 90 °C) 洗涤。可以用乙酸乙酯/石油醚 (体积比为 1:2) 进行重结晶, 加热到 66 °C 回流 15 min, 冷却过滤, 得到白色固体, 在真空干燥箱中于温度 60 °C 烘干备用, 收率为 87.4%。

1.2.2 4-丁氧基苯酚的合成 在装有电磁搅拌器、球形冷凝器和滴液漏斗的 250 mL 三口反应瓶中, 加入 22.20 g (0.2 mol) 对苯二酚和 20 mL 乙醇、50 mL 甲苯, 搅拌稍加热 (35 °C 左右) 至固体完全溶解。再加入 8.0 g 氢氧化钠固体与 60 mL 水, 继续搅拌至全溶 (通氮气保护)。在搅拌下加入一定量的催化剂, 升温到 60 °C, 然后从恒压滴液漏斗中缓慢滴加 0.21 mol 的溴代正丁烷, 滴加完毕后, 维持反应温度 60 °C 左右反应一定时间。反应完毕后冷却到 25 °C, 倒入 300 mL 冷水中, 用稀盐酸调 pH 值至中性, 分出有机层, 水层用 20 mL 甲苯萃取 2 次, 合并有机层, 水洗有机层 2 ~ 3 次, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。用循环水泵减压蒸去溶剂甲苯后, 冷却至 20 °C 则得产品 4-丁氧基苯酚晶体。

然后用产品/EtOH/H<sub>2</sub>O (质量比为 1:2:3) 对产品进行重结晶, 于 60 ~ 66 °C 加热溶解, 冷却至 20 °C, 晶体析出, 抽滤, 真空干燥则得产品。产品经气相色谱测定, 4-丁氧基苯酚的质量分数为 98.6%, 熔点 65 ~ 66 °C, 产品熔点与文献 [23] 值相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应溶剂的讨论

(1) 用适量乙醇和甲苯作混合溶剂 (体积比为 1:2.5) 有助于反应的完成, 实验证明不加乙醇, 只用甲苯作溶剂产品收率较低, 乙醇有助于对苯二酚钠盐和溴代正丁烷的反应。

(2) HA-1 催化剂 (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>MeCH<sub>2</sub>PhCl<sup>-</sup>, 自制的催化活性及选择性都高, HA-1 催化剂有助于酚钠盐进入有机相甲苯层和溴代正丁烷反应的进行, 加快反应速度使副反应减少, 从核磁共振谱图上可以看出产品纯度较高, 产品经气相色谱测定 *w* 为 98.6%。

### 2.2 催化剂对产率的影响

首先采用了 3 种不同的相转移催化剂, 在原料配比, *n*(对苯二酚):*n*(溴代正丁烷) = 0.2:0.21, 催化剂对苯二酚的摩尔分数为 2%, 反应时间 3.0 h, 进行 4-丁氧基苯酚的合成, 以探索最合适的催化剂。

从表 1 结果可知, 3 种相转移催化剂的催化效果以 HA-1 最好。这是因为 HA-1 具有对称的长

表1 不同催化剂对产率的影响

Table 1 The effect of different catalyst on the yield

序号	催化剂	产率/%
1	PEG-400	64.4
2	HA-1	92.5
3	三乙胺氯化苄铵盐	76.2

链烷基化学结构,和苯二酚负离子能形成紧密离子对,更易把苯二酚负离子带入有机相中进行反应。PEG-400由于在后处理过程中乳化现象严重,产品有损失,因而产率不高。三乙胺氯化苄铵盐由于基团化学结构不对称,催化效果差,因而产率也不高。

### 2.3 反应时间对产率的影响

本文采用HA-1为相转移催化剂,原料配比不变,反应温度为60℃,考察了反应时间对产率的影响(表2)。

表2 反应时间对产率的影响

Table 2 The effect of reaction time on the yield

序号	反应时间/h	产率/%
1	2.5	76.8
2	3.0	92.5
3	3.5	83.4

反应时间在工业生产上是个重要参数,关系到产品工业化生产效率的高低。从表2的结果可知,在其它反应条件固定的情况下,反应的最佳时间为3.0h,当反应时间超过3.5h,产品颜色变黄,产品质量下降,产率下降。

### 2.4 底物比例对产率的影响

底物的配比也会对产率有一定的影响,催化剂苯酚的摩尔分数为2%,反应温度为60℃,反应时间为3.0h,用不同的底物比例进行实验,其实验结果见表3。

表3 底物比例对产率的影响

Tab. 3 The effect of reactant's proportion on the yield

序号	$n$ (苯二酚): $n$ (溴代正丁烷)	产率/%
1	0.2:0.17	82.5
2	0.2:0.19	88.3
3	0.2:0.21	92.5
4	0.2:0.23	91.7

从表3可以看出,在其它反应条件固定不变的情况下,对苯二酚与溴代正丁烷的比例对反应产率

没有十分显著的影响,比例超过0.2:0.21,再增加溴代正丁烷的用量,反应产率也没有明显的提高,本文确定最佳底物比例为0.2:0.21。

### 2.5 催化剂用量对产率的影响

本文采用HA-1 $[(C_{18}H_{37})_2N^+MeCH_2PhCl^-]$ ,自制]相转移催化剂,反应温度为60℃,反应时间为3.0h,考察催化剂用量( $x$ (对苯二酚))对产率的影响,结果见表4。

表4 催化剂用量对产率的影响

Tab. 4 the effect of catalyst quantity on the yield

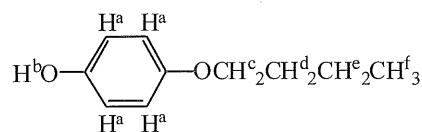
序号	$x$ (对苯二酚)/%	产率/%
1	1.0	75.8
2	1.5	84.6
3	2.0	92.5
4	2.5	91.3

从表4结果可知,在其它反应条件固定不变的情况下,催化剂的用量对相催化反应的产率有着明显的影响。当催化剂的 $x$ (对苯二酚)为2.0%时,产率最高。催化剂的用量再增加,产品产率反而有点下降,这是因为催化剂的用量太大,产品在后处理时会溶于水而损失掉。

### 2.6 产品分析

2.6.1 理化分析 利用该法合成4-丁氧基苯酚粗产品为黄色,重结晶后为白色晶体,产品经气相色谱测定质量分数为98.6%,产品熔点为65~66℃,熔点与文献[23]值相同。

2.6.2  $H^1$  NMR分析 如图1所示,化学位移 $\delta$  4.482(m, 1H)为苯环上的 $-OH^b$ ,化学位移 $\delta$  0.964(t, 3H)为1个 $-CH_3^f$ ,化学位移 $\delta$  1.485(m, 2H)为1个 $-CH_2^e$ ,化学位移 $\delta$  1.747(m, 2H)为1个 $-CH_2^d$ ,化学位移 $\delta$  3.901(t, 2H)为1个 $-CH_2^c$ ,化学位移 $\delta$  6.73~6.83(m, 4H)为苯环上的4个 $H^a$ 。



2.6.3 产品红外光谱分析<sup>[23]</sup> 3401  $cm^{-1}$ 峰为 $-OH$ 基弯曲振动吸收峰,2956  $cm^{-1}$ 峰为 $-CH_3$ 基弯曲振动吸收峰,2871  $cm^{-1}$ 为 $-CH_2$ 基弯曲振动吸收峰,1273、1070  $cm^{-1}$ 为 $O-CH_2$ 基弯曲振动

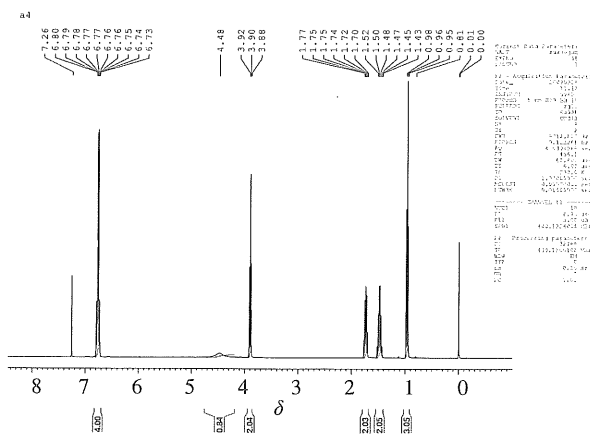


图1 4-丁氧基苯酚的核磁共振谱图(400 MHz)

Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR Spectra of product 4-butylphenol

吸收峰,  $1\ 027\ \text{cm}^{-1}$ 为  $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2$  基弯曲振动吸收峰,  $1\ 514$ ,  $1\ 477\ \text{cm}^{-1}$ 为  $\text{C}=\text{C}$  双键弯曲振动吸收峰,  $720\sim 975\ \text{cm}^{-1}$ 为  $\text{Ar}-\text{H}$  芳环上  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动吸收峰, 为苯环上  $\text{Ar}-\text{H}$  的指纹特征区。

### 3 结论

以 HA-1 为催化剂相转移催化合成 4-丁氧基苯酚的最佳反应条件是: 以乙醇和甲苯为溶剂, 在碱性条件下, 催化剂  $x$  (对苯二酚) 为 2.0%, 反应时间为 3.0 h, 底物配比  $n$  (对苯二酚):  $n$  (溴代正丁烷) = 0.2:0.21, 于  $60\ ^\circ\text{C}$  加热反应生成 4-丁氧基苯酚, 实验过程反应条件温和, 收率为 92.5%。

#### 参考文献:

- [1] 赵爱华, 彭安顺. 碘化钠催化合成 1,4-二丁氧基苯的研究[J]. 香料香精化妆品, 2002(5): 7-8.
- [2] 宫红, 卞玉波, 姜恒. 相转移催化法合成 1,4-二丁氧基苯[J]. 化工科技, 2010, 18(3): 1-3.
- [3] CAO Yuqing, PEI Bengao. Etherification of phenols catalysed by solid-liquid phase transfer catalyst PEG400 without solvent[J]. Synthetic Communications, 2000, 30(10): 1759-1766.
- [4] 单绍军, 梁永装. 相转移催化法合成乙基香兰素的工艺改进[J]. 化工时刊, 2007, 21(1): 26-27.
- [5] 陈继畴. 相转移催化反应在有机合成中的应用[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2000, 36(1): 94-99.
- [6] 魏太保, 王喜存, 陈继畴. 相转移催化法合成 1,4-苯二氧基二乙酸及其衍生物[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 1995, 31(2): 44-47.
- [7] 陈松茂, 赵志华, 张国非. 化工产品实用手册(第三册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 329-351.
- [8] 章思规, 章伟. 精细化学品及中间体手册(下卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1181-1186, 1340-1342.
- [9] 曾云鄂, 张华山, 陈震华. 现代化学试剂手册, 第四分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 137-150.
- [10] 徐克勋, 韩行伍, 宋风举. 精细有机化工原料及中间体手册(第三卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 487-489.
- [11] 原正平, 王汝龙. 化工产品手册(药物分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 486-501.
- [12] 孙建平, 吴洪才, 李宝铭, 等. 聚(2,5-二丁氧基)对苯乙炔的制备及其光电性能[J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(10): 1071-1074.
- [13] 张小舟, 祖立武, 朱清梅. PPV 类电致发光材料的合成及发光性能研究进展[J]. 科技创新导报, 2009, (15): 16-18.
- [14] 林强, 褚佳岩, 张伟, 等. 各种烷氧基取代聚对苯乙炔的合成和表征[J]. 厦门大学学报, 2006, 45(2): 230-233.
- [15] 彭强, 谢明贵. 共轭聚合物材料及电致发光器件[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(5): 585-589.
- [16] 邹应萍, 霍利军, 李永舫. 共轭聚合物发光和光伏材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(8): 146-173.
- [17] 高广华, 谢洪泉, 林基淼, 等. 2,5-二(烷氧基)对苯乙炔共聚物的合成及其发光和导电性能[J]. 功能材料, 1998, 29(1): 100-103.
- [18] 陈正勇, 刘俊峰, 鲁皓. PPV 材料的合成研究进展[J]. 化工新型材料, 2004, 32(5): 9-12.
- [19] 刘振, 强军锋, 彭龙贵, 等. 聚(2,5-二丁氧基)对苯乙炔的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 86-87.
- [20] 刘振, 杨建业, 强军锋. PPV 类材料的合成、改性研究进展[J]. 化学工程师, 2008(9): 29-32.
- [21] 凌味未, 唐先忠, 李元勋. PPV 类电致发光聚合物的合成及分子设计研究[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 36-39.
- [22] 范如霖, 徐传宁, 编译. 有机合成中的相转移催化作用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 430-435.
- [23] WEAST R C, ASTLE M J. CRC handbook of data on organic compounds[M]. CRC Press Inc, 1985: 169-170.