

实验九 邻叔丁基对苯二酚的制备

一、实验目的

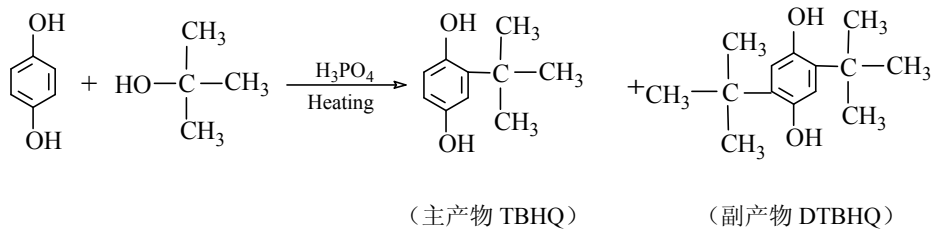
- 1.学习制备邻叔丁基对苯二酚的原理与方法。
- 2.熟练电动搅拌、回流、重结晶等实验操作。

二、实验原理

邻叔丁基对苯二酚（TBHQ）是一种新颖的食用抗氧化剂，对植物性油脂抗氧化性有特效，同时还兼有良好的抗细菌、霉菌、酵母菌的能力。

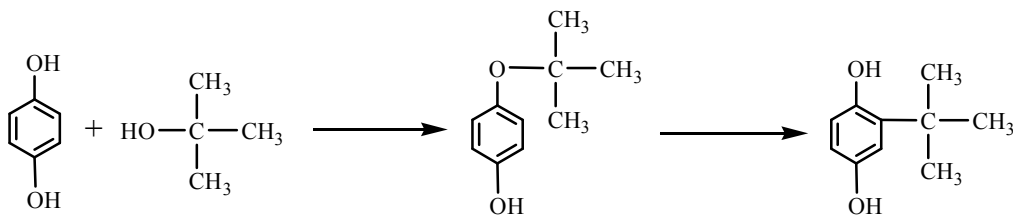
TBHQ的制备一般以对苯二酚为原料，在酸性催化剂作用下与异丁烯、叔丁醇或甲基叔丁基醚进行烷基化反应，反应混合物经进一步处理得到纯的TBHQ。反应常用的催化剂有液体催化剂及固体催化剂。常用的液体催化剂有浓硫酸、磷酸、苯磺酸等，反应一般在水与有机溶剂组成的混合溶剂中进行。常用的固体催化剂有强酸型离子交换树脂（如Amberlyst-15、拜耳K-1481）、沸石和活性白土，反应需在环烷烃、芳香烃、脂肪酮等溶剂中进行。

本实验以对苯二酚、叔丁醇为原料，以磷酸作催化剂，在二甲苯溶剂中反应制得TBHQ，其反应式为：



对苯二酚烷基化是芳环上的亲电取代反应，叔丁基是推电子基团，上一个叔丁基后，芳环进一步活化，很容易再上另一个叔丁基。由于位阻的关系，本反应的主要副产物是2,5-二叔丁基对苯二酚，2,6位与2,3位的二叔丁基对苯二酚很少。反应中，叔丁醇要慢慢滴加，以使对苯二酚保持相对过量，减少副反应。

反应实际上是分两步进行的，第一步是生成溶于水的中间产物—醚类，反应很快。第二步是中间产物进行重排，生成邻叔丁基对苯二酚。这步反应则比较困难，需在高温下反应较长时间才能使中间产物充分转化，是整个合成反应的控制步骤。



三、主要试剂与仪器

1. 试剂 叔丁醇 7.5mL (0.08mol)，对苯二酚 5.5g (0.05mol)，85%磷酸 5.0mL (0.075mol)，二甲苯 50.0mL (0.41mol)。

2. 仪器 150 mL 三口烧瓶，二口连接管，温度计 (200℃)，球形冷凝管，滴液漏斗，烧杯，锥形瓶，布氏漏斗，吸滤瓶，表面皿，电动搅拌器，红外灯，红外光谱仪，熔点测定仪。

四、实验装置

当进行非均相反应，或反应物之一要逐渐滴加时，为避免反应瓶内局部过浓、过热而导致其它副反应或有机化合物分解，必须进行搅拌。搅拌常常能使反应温度均匀，缩短反应时间和提高产率。本实验采用搅拌下的加热回流装置，如图 1 所示。

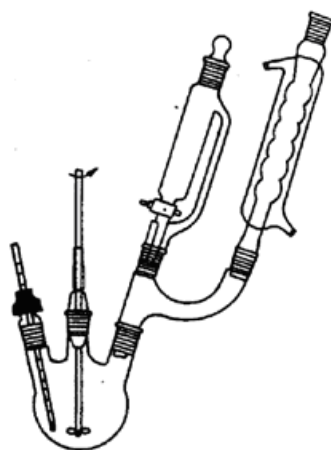


图 1 制备邻叔丁基对苯二酚的实验装置图

机械搅拌装置通常包括：电动搅拌器、搅拌棒、密封装置、三口烧瓶等回流或蒸馏装置。

本实验室采用聚四氟乙烯制成的搅拌密封塞。它由上面的螺旋盖、中间的硅橡胶密封垫圈和下面的标准口塞组成。标准口塞有不同型号，可与各种标准口玻璃仪器匹配。使用时只须选用适当直径的搅拌棒插入标准口塞与垫圈孔中，在垫圈与搅拌棒间可涂些甘油润滑，旋上螺旋盖至松紧适宜，压扁了垫圈便与搅拌棒紧密接触，并把标准口塞塞紧在标准口玻璃烧瓶上即可。

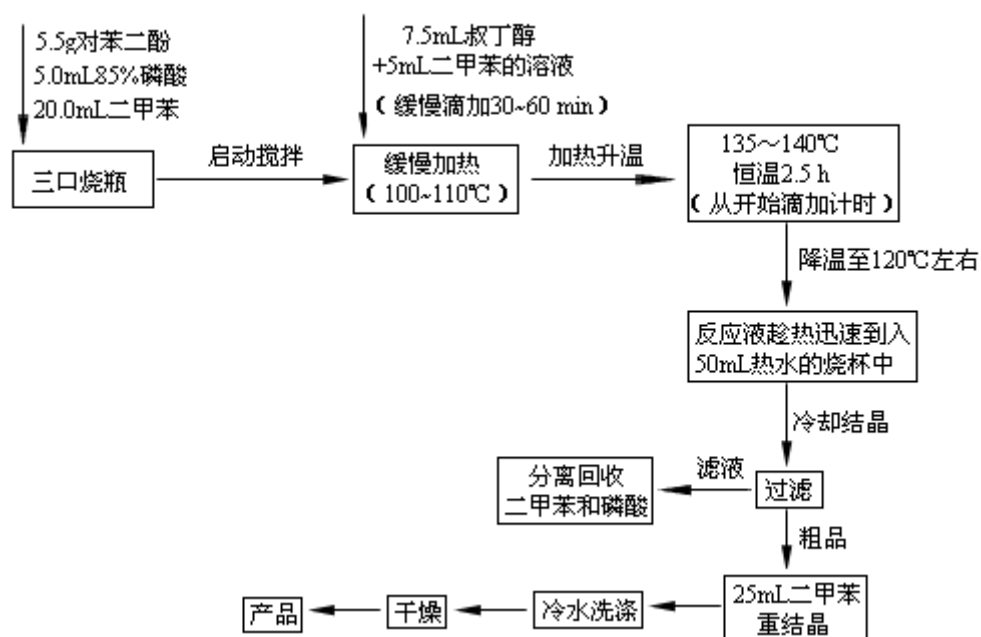
机械搅拌装置装配要点：

1、将搅拌棒上端通过橡皮管固定在搅拌器电动机转动轴上，根据加热源的高度，调节好电动机高度，搅拌棒的下端应距离瓶底约 0.5cm，然后自下而上，将三口烧瓶等依次安装固定。

2、一套反应装置都固定在搅拌器的支杆上，不要再用铁架台等来固定玻璃仪器。

3、安装好后，因先从不同方向观察搅拌棒和搅拌器的轴是否在一条直线上，搅拌棒和密封塞的轴心是否在一个同心圆上，适当进行调整。然后，用手转动搅拌棒试验，如没有问题，再以低速开动搅拌器，调节至中速进行试验。试验运转正常后，才能加入物料进行实验。

五、实验流程图



六、实验步骤

1. 在 150mL 三口烧瓶上安装二口连接管，再装上搅拌器、温度计、回流冷凝管。
2. 依次向三口烧瓶中加入 5.5g 对苯二酚、5.0mL85%磷酸、20.0mL 二甲苯，启动搅拌。
3. 缓慢加热到 100~110℃，慢慢滴加 7.5mL 叔丁醇+5mL 二甲苯的溶液。滴加过程中温度保持在 100~110℃，并开始计时，约 30~60 min 滴加完毕。
4. 滴加完后，继续加热升温至 135~140℃，恒温加热回流 2.5 h（从开始滴加叔丁醇时计时）。
5. 缓慢降温至 120℃左右，待无回流液时，停止搅拌，将反应液趁热迅速到入盛有 50mL 热水的烧杯中，用少量热水清洗三口烧瓶中的残余反应液，并将其并入烧杯中。
6. 将烧杯冷却 30min 左右，使之结晶完全。抽滤，得白色粗品。滤液经分离回收二甲苯和磷酸。
7. 用 25mL 二甲苯重结晶，活性炭脱色。重结晶产品在红外灯下干燥，称量，计算产率。
8. 取少量纯品测定熔点，用红外光谱表征，产品的红外光谱图见图 2。

七、注意事项

本实验以二甲苯作溶剂，可达到两个目的。一是控制叔丁醇局部浓度不至于过高，减少副产物二叔丁基对苯二酚的生成；二是考虑到二叔丁基对苯二酚溶于冷的二甲苯，加入二甲苯可去除产品中的二叔丁基对苯二酚，对产品起到初步的净化作用。

八、思考题

1. 傅氏反应常用的催化剂有哪些？
2. 本实验以二甲苯作溶剂有何好处？

九、附图

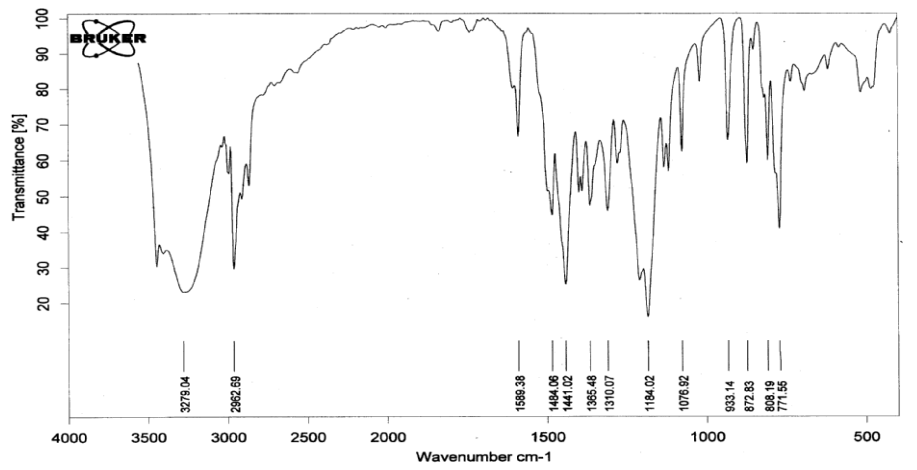


图2 邻叔丁基对苯二酚的红外光谱图