

# 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的合成及结构表征

彭永利, 罗 灿, 陈柏光

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了解决 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷因其生产工艺条件复杂,产率低而难以实现工业化生产的问题,以季戊四醇和苯磺酰氯、溴化钠为原料,通过两步法合成 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷.利用四因素三水平正交实验研究了反应时间、反应温度、催化剂用量及反应物投料比 4 个因素对 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷产率的影响,并得到了优化工艺参数:反应时间 20 h,反应温度 150 ℃,催化剂质量分数 5%,投料比 1:6.2 时,1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的产率最高可达 90.85%.红外图谱显示:羟基特征峰完全消失,生成了碳溴单键;核磁氢谱图显示 3.59 处亚甲基上的质子单峰,无其它杂质峰.该法合成的 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷产率明显提高,且产物纯净,无副产物生成,无须提纯可直接使用,对实现 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的工业化生产有着重要意义.

**关键词:**1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷;季戊四醇;苯磺酰氯

**中图分类号:**O622.2

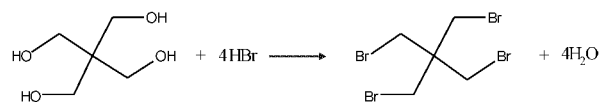
**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.07.008

## 0 引 言

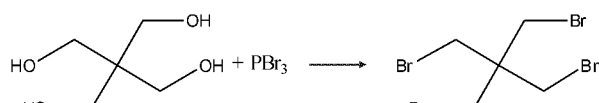
季戊四醇也称为四(溴甲基)甲烷,学名为 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷<sup>[1]</sup>.其分子结构中含有四个溴官能团,空间四取向.它是一种良好的引发剂,可在有机溶剂及离子液体中引发单体聚合制备星形聚合物以及树状大分子等;而这些聚合物被广泛应用于热固性材料的固化剂、涂料、粘合剂、药物载体等<sup>[2-6]</sup>.这些产品的开发应用具有显著的环境效益、社会效益和经济效益.

季戊四醇的合成方法有很多<sup>[7-11]</sup>,如季戊四醇与氢溴酸反应:



该反应为可逆反应,有副反应可生成醚,目前提高产率的措施是让 HBr 过量并用 NaBr 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 代替 HBr,使之生成 HBr 使反应向正反应方向进行.由于 HBr 有毒害,为防止 HBr 逸出而污染环境,需安装气体吸收装置,该实验方法有毒害性,且操作麻烦,有副反应发生.

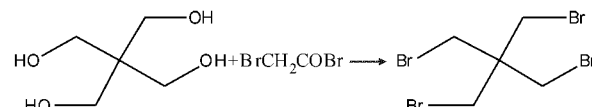
季戊四醇与三溴化磷反应:



在此制备过程中,反应前应先充氮气排除空气,因为 PBr<sub>3</sub> 遇空气中的水易分解,影响反应产

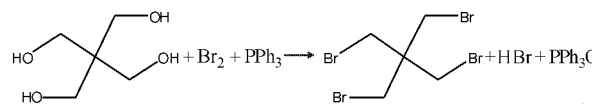
率;且 PBr<sub>3</sub> 在使用前要重新蒸馏以提高反应效率;在滴加 PBr<sub>3</sub> 时,要确保反应体系温度在 100 ℃,温度过高过低都会影响反应的进行;滴加完毕后应严格控制升温过程,使体系温度不得超过 180 ℃,以免产生的副产物亚磷酸在高温下分解成 PH<sub>3</sub> 自燃,影响反应效果以及对人体造成危害.

季戊四醇与溴乙酰溴反应:



酰溴与醇反应一般加入三乙胺或吡啶作催化剂,产物中有铵盐.酰溴活性很大,能与水反应生成溴乙酸,因此,要干燥充氮气保护.酰溴与羟基反应很快,实际操作不好控制.

醇与溴和三苯基膦反应:



由反应式可知,在反应中会生成 HBr.从而使反应液呈酸性,而生成的溴化物很不稳定.在酸性条件下更是会加速其分解.

综合以上反应的优缺点,并同时从药品价格、反应条件、反应时间、副产物的生成、收率等等方面因素考虑选择使用季戊四醇与苯磺酰氯和溴化钠反应合成季戊四溴<sup>[12]</sup>.为了寻找季戊四醇制备季戊四溴的最佳工艺条件,本文采用正交实验对其进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

季戊四醇,天津市化学科密欧化学试剂有限公司,化学纯;苯磺酰氯,上海金山亭新化工试剂厂,化学纯;吡啶,天津博迪化工股份有限公司,分析纯;溴化钠,天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;二甘醇,天津市科密欧化学试剂有限公司,化学纯;聚乙二醇-600,国药集团化学试剂有限公司,化学纯。

### 1.2 季戊四溴的合成

**1.2.1 季戊四醇四苯磺酸酯的制备** 将一定量的苯磺酰氯、吡啶加入到带有搅拌装置的三口烧瓶中,搅拌状态下连续加入适当的季戊四醇,冰水浴反应,并且控制加料量使反应温度维持在 8~10℃左右,冰浴反应一定时间;反应完后升温至 35~40℃,恒温反应一定时间。反应结束后将所得淤浆混合物缓缓加入到盛有一定比例的盐酸、冰水、甲醇的大烧杯中,搅拌、静置分层、抽滤、水洗、醇洗。再置于烘箱中 70℃左右干燥,之后用丙酮与无水乙醇的混合液重结晶,抽滤,置于烘箱中 70℃左右干燥,得白色粉末,计算收率,测量熔点。

**1.2.2 季戊四溴的合成** 在带有搅拌装置,回流冷凝管的三口烧瓶中加入适当比例的溴化钠和上述制得的季戊四醇四苯磺酸酯,加入 PEG-600,

二甘醇,油浴升温到适当温度恒温反应一定时间,反应结束后在搅拌状态下将反应混合物加入到冰水中,抽滤,水洗,置于烘箱中 80℃左右干燥,得无色闪光片,称重,测熔点。

### 1.3 季戊四溴的表征及性能测试

**a. 红外光谱(FT-IR)表征.** 采用 KBr 压片法,在 Nicolet6700 傅立叶红外光谱仪(美国)上进行分析,扫描范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

**b. 核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)表征.**  $\text{CDCl}_3$  作溶剂,TMS 作内标,在 Agilent 400MR 核磁共振波谱仪上进行测试分析。

**c. 熔点测定.** 采用 XT-4 双目显微熔点测定仪,根据 JJG 701-2008 “熔点测定仪检定规程”测定熔点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成反应影响因素的讨论

季戊四溴的合成反应如图 1 所示:

正交实验是研究多因素多水平的一种设计方法,它是一种高效率、快速、经济的实验设计方法。因此本实验采用正交实验法,以季戊四溴的产率为指标,对反应时间、反应温度、催化剂用量及反应产物投料比四个影响因素进行优选,选用  $\text{L}_9(3^4)$  进行正交实验。影响因素水平如表 1 所示。

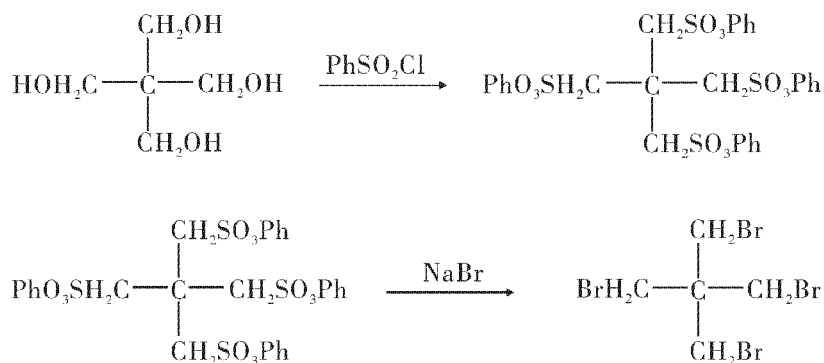


图 1 季戊四溴合成反应式

Fig. 1 The synthesis equation of pentaerythritol bromide

表 1 显示,各组实验所得产物熔点在 152~160℃范围内分布。资料表明季戊四溴的熔点为 158~160℃<sup>[13]</sup>,由于各组产物熔点与文献值相差

不大,所以正交实验结果以季戊四溴产率为衡量标准。

表 1 季戊四溴合成反应影响因素水平表

Table 1 The levers of impact factors to the synthesis reaction of pentaerythritol bromide

水平	反应时间/h	反应温度/℃	催化剂用量/%	配比 $n[\text{C}(\text{CH}_2\text{PhSO}_3)_4] : n(\text{NaBr})$
1	16	140	3	1 : 4.6
2	20	150	5	1 : 5.4
3	24	160	7	1 : 6.2

根据表 1 选择合适的正交试验表  $L_9(3^4)$ , 测定各组实验所得产物的产率和熔点, 结果如表 2.

表 2 正交实验法优化季戊四溴的制备工艺

Table 2 The preparation process of pentaerythritol bromide by orthogonal design

序号	反应时间/h	反应温度/℃	催化剂用量/%	配比 $n[\text{C}(\text{CH}_2\text{PhSO}_3)_4] : n(\text{NaBr})$	产率/%	熔程/℃
1	16	140	3	1 : 4.6	87.46	152~154
2	16	150	5	1 : 5.4	90.24	158~159
3	16	160	7	1 : 6.2	85.97	154~157
4	20	140	5	1 : 6.2	90.60	157~159
5	20	150	7	1 : 4.6	90.13	156~160
6	20	160	3	1 : 5.4	88.25	154~158
7	24	140	7	1 : 5.4	86.33	153~155
8	24	150	3	1 : 6.2	86.34	156~160
9	24	160	5	1 : 4.6	86.28	155~156
$K_1$	263.67	264.39	262.05	263.87		
$K_2$	268.98	266.71	267.12	264.82		
$K_3$	258.95	260.50	262.43	262.91		
$k_1$	87.89	88.13	87.35	87.96		
$k_2$	89.66	88.90	89.04	88.27		
$k_3$	86.32	86.83	87.47	87.64		
极差 $R$	3.34	2.07	1.69	0.63		
主次顺序			$A > B > C > D$			
优水平	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$D_2$		
优组合	$A_2 B_2 C_2 D_2$					

计算各因素  $K$  值得:

反应时间因素中:

$$K_1 = 87.46 + 90.24 + 85.97 = 263.67$$

$$K_2 = 90.60 + 90.13 + 88.25 = 268.98$$

$$K_3 = 86.33 + 86.34 + 86.28 = 258.95$$

反应温度因素中:

$$K_1 = 87.46 + 90.60 + 86.33 = 264.39$$

$$K_2 = 90.24 + 90.13 + 86.34 = 266.71$$

$$K_3 = 85.97 + 88.25 + 86.28 = 260.50$$

催化剂用量因素中:

$$K_1 = 87.46 + 88.25 + 86.34 = 262.05$$

$$K_2 = 90.24 + 90.60 + 86.28 = 267.12$$

$$K_3 = 85.97 + 90.13 + 86.33 = 262.43$$

投料比因素中:

$$K_1 = 87.46 + 90.13 + 86.28 = 263.87$$

$$K_2 = 90.24 + 88.25 + 86.33 = 264.82$$

$$K_3 = 85.97 + 90.60 + 86.34 = 262.91$$

计算各因素的极差  $R$ :

反应时间因素:

$$R = 89.66 - 86.32 = 3.34$$

反应温度因素:

$$R = 88.90 - 88.63 = 2.07$$

催化剂用量因素:

$$R = 89.04 - 87.35 = 1.69$$

投料比因素:

$$R = 88.27 - 87.64 = 0.63$$

根据极差大小,判断因素的主次影响. $R$  越大,表明该因素的水平变化对试验指标的影响越大,因素越重要.由以上分析可知,因素影响主次顺序为反应时间 $\rightarrow$ 反应温度 $\rightarrow$ 催化剂用量 $\rightarrow$ 投料比,其中,反应时间影响最大,为主要因素,投料比为不重要因素.

根据表 1 表 2 的结果,做出各因素在季戊四溴合成反应中对反应结果的影响大小趋势图,如图 2 所示.

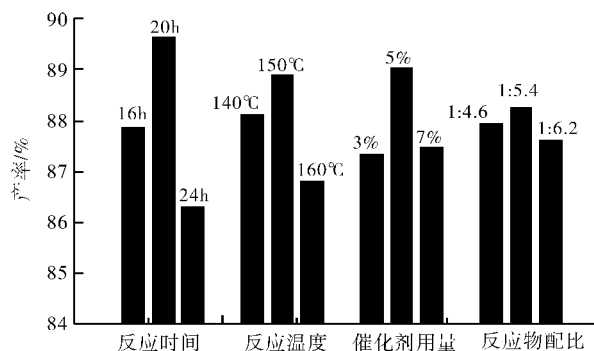


图 2 季戊四溴合成实验各因素趋势

Fig. 2 The trends of synthetic experimental factors of pentaerythritol bromide

图 2 为季戊四溴合成实验中各影响因素趋势图,由图可知反应时间、反应温度和催化剂用量为主要因素,按照平均值大小选取最优水平为  $A_2B_2C_2$ ,即反应时间 20 h,反应温度 150 ℃,催化剂用量为 5% 为最优组合,而投料比为次要因素,选取范围在 1:4.6~1:6.2 之间即可.由以上正交表可知,第四组实验即反应时间 20 h、反应温度 140 ℃、催化剂用量 5%,投料比 1:6.2 的产物产率显然是最高的,按理论最优合成条件即反应时间 20 h、反应温度 150 ℃、催化剂用量 5%,投料比 1:6.2 所得产物产率为 90.85%,明显比第四组实验产物产率要高,所以季戊四溴的最佳合成工艺为反应时间 20 h、反应温度 150 ℃、催化剂用量 5%、投料比 1:6.2.

## 2.2 季戊四溴的 FT-IR 分析

图 3 为合成工艺反应时间 20 h、反应温度 150 ℃、催化剂用量 5%、投料比 1:6.2 所得季戊四溴、季戊四醇的 FT-IR 图,3 300  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{—OH}$  特征峰,在季戊四溴 FT-IR 图谱上完全消失,而在 601.81  $\text{cm}^{-1}$ 、613.03  $\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\text{C—Br}$  的振动峰,表明合成产物中  $\text{—OH}$  基本反应完全,生成了  $\text{C—Br}$ .

## 2.3 季戊四溴的核磁共振氢谱分析

图 4 为 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷的核磁共振氢谱,图中显示在  $\delta=3.59$  处一个单峰,为一

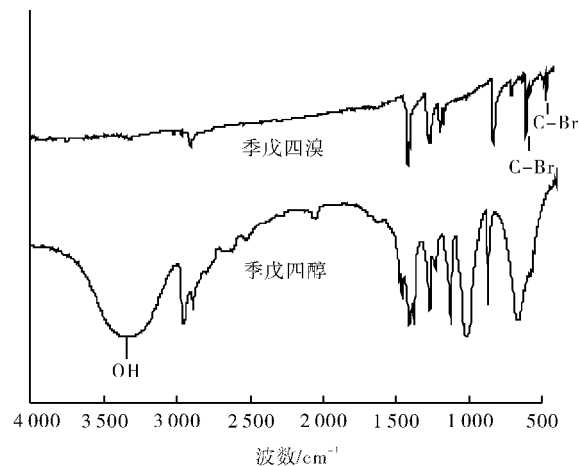


图 3 季戊四溴与季戊四醇的的红外光谱图

Fig. 3 The infrared figure of 1,3 - dibromo - 2,2 - (bromomethyl) propane and pentaerythritol

$\text{CH}_2\text{Br}$  基团中的质子峰;而季戊四溴的四个取代基完全相同,故理论上也应只有一种质子峰,这与图谱完全吻合,结合图 3 中 FT-IR 图谱可知,在最佳反应工艺条件附近,溴代反应基本完成.

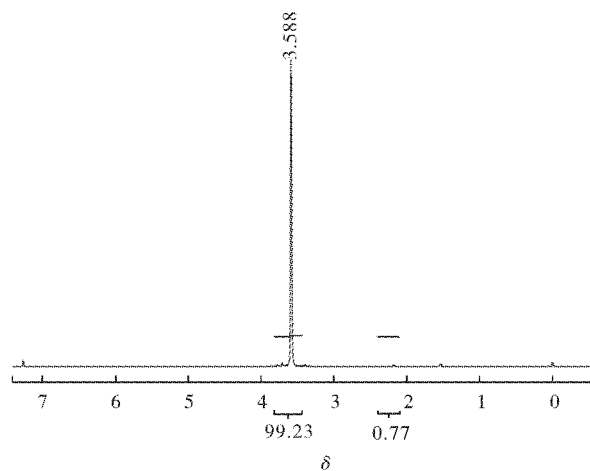


图 4 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷核磁共振氢谱

Fig. 4  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1,3 - dibromo - 2,2 - (bromomethyl) propane

## 2.4 与原有方法的比较

与文献[12]的合成方法比较,此方法合成率明显提高,分析原因有以下两点:第一,原有文献中物料加料顺序是不够合理的,其先加季戊四醇,后滴加苯磺酰氯.因季戊四醇具有四个反应活性中心,在加入对苯磺酰氯的过程中,醇总是过量的.这样在反应前期容易产生季戊一醇四苯磺酸酯,季戊二醇四苯磺酸酯,季戊三醇四苯磺酸酯.在反应后期,尽管苯磺酰氯稍多,但这时未反应的残余羟基和苯磺酰氯所剩不多,它们的浓度相对变稀,反应不易进行完全,即四酯化程度不高,致使产品纯度不够,收率下降,结晶困难.我们采用与上述相反的方法,将季戊四醇加入苯磺酰氯的

吡啶溶液中,可尽量避免季戊四醇一、二、三酯的形成,从而提高收率,增加产品纯度.第二,反应时间较长.原有文献正交实验时间因素的水平设计不够合理,致使反应不完全,转化率低.本文在此基础上延长反应时间,并且跨度足够大,致使反应产率提高明显.

### 3 结 语

a. 采用  $L_9(3^4)$  正交实验法设定实验方案,得到了季戊四醇的最佳制备工艺条件,即反应时间 20 h、反应温度 150 °C、催化剂用量 5%、投料比 1 : 6.2,产物的产率高达 90.85%.

b. 通过对得到的产物进行 FT-IR、 $^1\text{H}$  NMR 表征,验证了最终产物为 1,3-二溴-2,2-二(溴甲基)丙烷,季戊四醇的两步法合成工艺路线是可行的.

### 致谢

感谢武汉工程大学材料科学与工程学院提供的试验平台,感谢武汉工程大学测试中心提供的技术支持!

### 参考文献:

- [1] 黄海霞,汪秀丽,杨科柯.以季戊四醇为引发剂的星形聚对二氧环己酮的合成[J].化学研究与应用,2007,3(19):270.  
Huang Hai-xia, Wang Xiu-li, Yang Ke-ke. Synthesis of star-shaped poly(p-dioxanone) by pentaerythritol [J]. Chemical Research and Application, 2007, 3 (19):270. (in Chinese)
- [2] 孙颖,肖涵,刘显圣,等.2,2-二卤代甲基-1,3-二卤带丙烷的改良合成及表征[J].精细石油化工进展,2011,12(1):43-45.  
Sun Ying, Xiao Han, Liu Xian-sheng, et al. The Improved Synthesis and Characterization of 2, 2-Dihalogenated Methel-a, 3-Dihalogenated Propane [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2011, 12(1): 43-45. (in Chinese)
- [3] 魏运洋,邵云.季戊四胺的改良合成[J].含能材料,2002,10(2):49-52.  
Wei Yun-Yang, Shao Yun. An Improved Synthesis of Pentaerythrityl Tetramine [J]. Energetic Materials, 2002, 10(2):49-52. (in Chinese)
- [4] 陈少杰,张教强,苏立宏,等.2,2-二硫甲基-1,3-丙二硫醇的合成[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2010,31(1):9-11.  
Chen Shao-jie, Zhang Jiao-qiang, Sun Li-hong, et al. Synthesis of 2, 2-Bis (mercaptomethyl)-1, 3-propanedithiol [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 31(1):9-11 (in Chinese)
- [5] Haiyan Liu, Daming Gu, Guoyu Liu, et al. The Synthesis of Pentaerythrityl Tetraimidazole [J], Procedia Engineering, 2011, 18:324-328.
- [6] 陈韶蕊,马吉海,吴立红,等.3-氯-2-氯甲基丙烯的合成[J].合成化学,2004,12(5):425-426.  
Chen Shao-rui, Ma Ji-hai, Wu Li-hong, et al. Synthesis of 3-Chloro-2-(chloromethyl) propene [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2004, 12 (5):425-426. (in Chinese)
- [7] 曾珺,陈国清,徐桂兰,等.季戊四溴合成方法的改进[J].广东化工,2004,31(8):24.  
Zeng Jun, Chen Guo-qing, Xu Gui-lan, et al. Two Improved Synthesis of Pentaerythrityl Bromide [J]. Guangdong Chemical Industry, 2004, 31(8):24. (in Chinese)
- [8] Sehufink H B. Pentaerythritol Bromide and Iodide [J]. Organic Syntheses, 1937(17):73.
- [9] 孙震,赵振东,李冬梅,等.合金欢醇羟基的溴取代反应研究[J].林产化学与工业,2004,24(17):69-72.  
Sun Zhen, Zhao Zhen-dong, Li Dong-mei, et al. Research on Bromo-substitution of Hydroxyl Group of Farnesol [J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 2004, 24(17):69-72. (in Chinese)
- [10] 刘先章,王振洪,蒋同夫.合成香叶醇和橙花醇的研究[J].林产化学与工艺,1989,9(4):11-19.  
Liu Xian-zhang, Wang Zhen-hong, Jiang Tong-fu. Study on The Synthesis of Geraniol and Nerol [J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 1989, 9 (4):11-19. (in Chinese)
- [11] Anderson W S, Hyer H J, Sundberg J E, et al. Pentaerythrityltetramine [J]. APPLIED CHEMISTRY, 2000, 39:4011-4013.
- [12] 陈少杰,张教强,蒙宇.正交实验法优化季戊四醇的制备工艺[J].玻璃钢/复合材料,2010(1):67-69.  
Chen Shao-jie, Zhang Jiao-qiang, Meng Yu. Optimization of Processing Technology Pentaerythrityl Tetrabromide With Orthogonal Design [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2010 (1): 67-69. (in Chinese)
- [13] Edwin R, Buchman A C. Pentaerythrityl sulfonates [P]. USP2703808, 1951-9-17 (申请日). 1955-3-8 (公开日)

## Synthesis and structure characterization of 1,3-dibromo-2,2-Bis (bromomethyl) propane

**PENG Yong-li, LUO Can, CHEN Bai-guang**

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** To solve the problems of complicated production process conditions, low production rate of 1,3-dibromo-2,2-Bis (bromomethyl) propane, pentaerythritol and benzenesulfonyl chloride, sodium bromide were applied as raw materials to prepare pentaerythrityl bromide through two-step method. The optimum preparation technology of pentaerythritol bromide was studied by orthogonal experiment of four factors and three levels, the optimum process parameters are reaction time of 12 h, reaction temperature of 150 °C, catalyst of 5%, feed ratio of 1 : 6.2, the yield of pentaerythritol bromide reaches to 90.85%. Infrared spectrum shows that the hydroxyl characteristic peak disappears entirely, bromine-carbon bond is generated. Hydrogen nuclear magnetic resonance figure shows that the methyl protons unimodal appears on 3.59. As a result, the production rate increases significantly by this way, and the product is pure without by-products and can be used directly. It has important significance for the commercial process of 1,3-dibromo-2,2-Bis(bromomethyl) propane.

**Key words:** 1,3-dibromo-2,2-bis(bromomethyl) propane; pentaerythritol; benzenesulfonyl chloride

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 36 页)

## Review of online biochemical oxygen demand monitoring and its applications

**CHEN Wei<sup>1</sup>, LIU Yuan-zhe<sup>2</sup>, WANG Min-feng<sup>3</sup>**

(1. School of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Wuhan Foreign Languages School, Wuhan 430022, China;

3. Hangzhou Kairi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310022, China)

**Abstract:** Biochemical oxygen demand (BOD) is one of the most important parameters for reflecting both biodegradability of environmental organic pollution and effluent loading of sewage treatment plant. However, the traditional laboratory BOD measurement is so time-consuming and complicating that water pollution cannot be monitored in real time. Although chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) have been used to replace BOD, these two parameters cannot truly evaluate the biodegradability of effluent and COD may cause secondary pollution. In recent years, new measurement approaches were proposed to shorten the measurement time. However, these approaches are hard to be applied in online measuring due to their principles. The respirometry directly associates oxygen consumption with biomass growth and substrate removal by measuring and calculating oxygen uptake rate, thus it realizes online BOD monitoring. This review briefly introduced the principle and model of respirometry and introduced the commercialized online BOD monitors based on respirometry. These online devices have been successfully used in adjusting the process of the foreign sewage treatment plants for cutting down energy consumption. Furthermore, this review preliminarily proposed and discussed the scheme to replace active sludge in the devices with microbe carrier for enhancing the performance of the monitoring.

**Key words:** biochemical oxygen demand; on-line monitoring; respirometry

本文编辑: 苗 变