

超声合成  $\beta$ -烷氧基萘\*杨小红<sup>1</sup> 陈 蓉<sup>1</sup> 范真祥<sup>2</sup> 王 璟<sup>2</sup>

(1. 湖南师范大学医学院, 湖南 长沙 410006 2. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘 要** :以  $\beta$ -萘酚和  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  ( $n = 4, 7, 9$ ) 为原料, 甲醇钠 ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) 和甲醇为溶剂, 在  $\text{N}_2$  气保护下, 用超声催化合成  $\beta$ -烷氧基萘, 反应 5h, 收率可达 94%。反应的适宜条件为  $\beta$ -萘酚和  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  摩尔比为 1:1, 甲醇钠的浓度为 2.0 mol/L (溶剂  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) , 超声频率  $33 \pm 2\text{kHz}$ 。

**关键词** :超声波  $\beta$ -萘酚  $\beta$ -烷氧基萘 合成

中图分类号 :TQ317 文献标识码 :B

Supersonic Synthesis of  $\beta$ -alkoxynaphthalenelYANG Xiao-hong<sup>1</sup>, CHEN Rong<sup>1</sup>, FAN Zhen-xiang<sup>2</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>

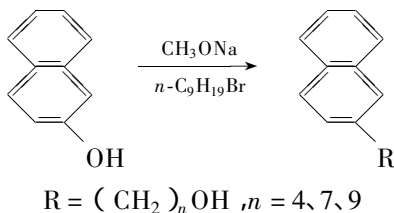
(1. Medial College, Hunan Normal University, Changsha 410006, China 2. College of Aerospace and Material Engineering, National of Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract**  $\beta$ -alkoxynaphthalenel was prepared from  $\beta$ -naphthol and  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  under nitrogen in the supersonic waves. Sodium methoxyide and methanol was solvent. The yield was 94%. The reaction conditions: molar ratio of  $\beta$ -naphthol/ $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  was 1, condensation of sodium methoxide was 2.0 mol/L, supersonic ratio was  $33 \pm 2\text{kHz}$ , reaction time was 5h.

**Key word**: supersonic waves  $\beta$ -naphthol  $\beta$ -alkoxynaphthalenel synthesis

聚萘乙炔(PNV)是一种导电高分子材料<sup>[1~3]</sup>。 $\beta$ -烷氧基萘是合成聚萘乙炔(PNV)衍生物重要的中间体,通常以  $\beta$ -萘酚和卤代烃为原料,在搅拌回流条件下反应 12h,收率为 92.4%。现以  $\beta$ -萘酚和  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  ( $n = 4, 7, 9$ ) 为原料在超声条件催化合成  $\beta$ -烷氧基萘,反应 5h,收率达 94%。反应时间大大缩短,产率也有所提高。

反应路线如下:



## 1 实验部分

## 1.1 仪器和试剂

CQ-250 型超声波清洗器, 频率  $33 \pm 2\text{kHz}$ 。HITACHI 270-30 型红外光谱仪, KBr 压片。FX-90Q 型核共仪。溶剂  $\text{CDCl}_3$ , 内标 TMS。

$\beta$ -萘酚为分析纯, 甲醇、金属钠、溴代烃为化学纯。

1.2  $\beta$ -烷氧基萘的合成

在装有球形冷凝管的 500mL 三口烧瓶中, 在  $\text{N}_2$  气保护下, 将 0.2mol  $\beta$ -萘酚和甲醇钠的甲醇溶液混

\* 收稿日期: 2002 - 06 - 10

作者简介: 杨小红(1966—), 女, 讲师。

合,冷却后再慢慢加入 0.2mol 的 RBr,超声振荡数小时,减压蒸去甲醇,残液用 10% NaOH 溶液洗,再用蒸馏水洗至中性,产品用乙醇重结晶,干燥,称重,计算产率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱性强弱对 $\beta$ -烷氧基萘产率的影响

分别以 2.0mol/L 的  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (溶剂为  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 和 2.0mol/L 的 NaOH 溶液与  $\beta$ -萘酚反应,进而与  $\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$  实现醚化反应,所得结果列于表 1。

表 1 碱性强弱对  $\beta$ -烷氧基萘产率的影响

Tab.1 Effect of alkalinity on  $\beta$ -alkoxynaphthalene product rate

R(摩尔比)	碱性(2.0M)	反应温度(K)	气氛	反应时间(h)	产物外观	产率(%)
1:1	$\text{CH}_3\text{ONa}$	333.2~343.2	$\text{N}_2$	5	白色晶体	94
1:1	NaOH	333.2~343.2	$\text{N}_2$	5	白色晶体	69.3

由表 1 可看出用 2.0mol/L 的甲醇钠作碱性试剂比用 2.0mol/L 的 NaOH 产率高。甲醇钠的碱性比 NaOH 强,有利于醚化反应的进行。所以  $\beta$ -萘酚与  $\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  的醚化反应,以选用甲醇钠作碱性试剂为最佳。

### 2.2 超声振荡时间对 $\beta$ -烷氧基萘产率的影响

在  $\text{N}_2$  气保护下以  $\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  为原料,在  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$  的碱性体系下,不同时间的产率见表 2。

表 2 不同反应时间对  $\beta$ -烷氧基萘产率的影响

Tab.2 Effect of reaction time on  $\beta$ -alkoxynaphthalene product rate

振荡时间(h)	3	4	5	6	7
产率(%)	50	76	94	91	87.5

由表 2 可看出第一步反应最好是超声振荡 5h,而超过 5h 后产率无明显提高。

### 2.3 卤代烷对产率的影响

在  $\text{N}_2$  气保护下以  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  为原料,在  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$  的碱性体系下,超声振荡 5h,不同的卤代烷对应的产率见表 3。

表 3 不同卤代烷  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  对  $\beta$ -烷氧基萘的产率的影响

Tab.3 Effect of alkyl halide  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  on  $\beta$ -alkoxynaphthalene product rate

原料	碱性(2.0M)	反应温度(K)	气氛	反应时间(h)	产物外观	产率(%)
$\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$	333.2~343.2	$\text{N}_2$	5	白色晶体	94
$\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$	333.2~343.2	$\text{N}_2$	5	白色晶体	91.1
$\text{H}(\text{CH}_2)_9\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$	333.2~343.2	$\text{N}_2$	5	白色晶体	89.5

注  $\beta$ -萘酚: $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{Br} = 1:1$ (摩尔比)

从表 3 看出,在该反应体系下,用  $\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  与  $\beta$ -萘酚反应的醚化产物的产率比较高,可以达到 94%,而  $\text{H}(\text{CH}_2)_9\text{Br}$  与  $\beta$ -萘酚反应的醚化产物的产率略有下降,但下降不大,产率为 89.5%。

由此可见,反应物分子碳链结构的长短对醚化反应产率的影响不是很大,原因是不同直链烷基的空间位基本相同所致。

## 2.4 不同处理方法对合成 $\beta$ -烷氧基萘产率的影响

从表 4 看出,采用 NaOH 水洗法处理,所得产物的产率较高,而且简便,污染小。

表 4 处理方法对合成  $\beta$ -烷氧基萘产率的影响

Tab.4 Effect of disposal ways on  $\beta$ -alkoxgnaphthalenel product rate

原 料	产 物	处理方法	产率(%)
H(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> Br: $\beta$ -萘酚 = 1:1(摩尔比)	$\beta$ -烷氧基萘	乙醚萃取法	88.5
	$\beta$ -烷氧基萘	NaOH 水洗法	94

## 2.5 超声合成与非超声合成的比较

在合成  $\beta$ -烷氧基萘时采用超声振荡和回流搅拌两种方法进行。

表 5 超声与非超声合成的比较

Tab.5 Compared between supersonic and nonsupersonic

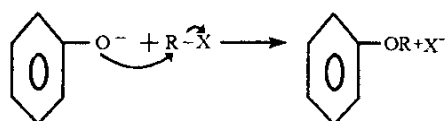
合成方法	合成产物	反应时间(h)	产品外观	产率%
超声振荡	$\beta$ -烷氧基萘	5	白色晶体	94
回流搅拌	$\beta$ -烷氧基萘	12	白色晶体	92.5

注:表中其它反应条件相同,都在氮气保护下以 2.0mol/L 的 CH<sub>3</sub>ONa(溶剂为 CH<sub>3</sub>OH)作为碱性试剂进行反应。

从表 5 可看出超声法合成比非超声法合成的反应时间短且反应产率也比较高。

## 2.6 $\beta$ -萘酚的醚化反应的机理和超声振荡的作用

酚的醚化是一种 S<sub>N</sub>2 亲核取代反应,其过程是  $\beta$ -萘酚在碱性条件下,转化成酚氧负离子,酚氧负离子作为亲核试剂进攻 RX 中与卤原子相连的  $\alpha$ -碳原子,而 X- 作为离子基团离去,从而生成酚醚  $\beta$ -烷氧基萘。反应机理如下所示:



这是典型的 Williamson 合成醚法。而在超声环境下由于溶液会产生“超声空化”现象<sup>[4]</sup>。空化气泡的寿命约 0.1 $\mu$ s,空化气泡在爆炸瞬间产生极高约 1000K 和 100MPa 的局部高温高压环境,冷速度可达 10<sup>9</sup>K·s<sup>-1</sup>。同时空化气泡在爆炸时释放出巨大的能量,并产生速度约 110m·s<sup>-1</sup>、具有强烈冲击力微受射线,使碰撞密度高达 1.5 kg·cm<sup>-2</sup>。这些条件足以使有机物  $\beta$ -萘酚在空化气泡内发生化学键断裂形成酚氧负离子,酚氧负离子作为亲核试剂进攻 RX,从而生成酚醚  $\beta$ -烷氧基萘。同时能促进非均相界面间扰动和相界面更新从而加速界面间的传质和传热过程,有利化学反应的进行。超声催化主要是液体的超声空化产生的能量效应和热效应引起的。

## 3 结论

以  $\beta$ -萘酚和 H(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br (n = 4, 7, 9) 为原料,用超声催化合成  $\beta$ -烷氧基萘反应的适宜条件为:  $\beta$ -萘酚和 H(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Br 摩尔比为 1:1,甲醇钠的浓度为 2.0mol/L(溶剂 CH<sub>3</sub>OH),超声频率 33  $\pm$  2kHz,反应 5h,收率可达 94%。

## 参 考 文 献:

- [1] Thornton Robert, Epler John E. Monolithic Integration of a Transparent Dielectric Wave Guide into an Active Laser Cavity by Impurity-induced Disorder[ J ]. Appl. phys. Lett. ,1987, 51(24):1982.
- [2] Junji Kiso, Masafumi Kohda, Katsuro Okuyama, Katsutoshi Nagai. Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers[ J ]. Appl. Phys. Lett. ,1992, 61(7):761.
- [3] 黄宗浩,谢德民,王荣顺,郎远涛.新型高分子电致发光材料——聚对苯乙炔[ J ].功能材料,1993,24(2):97.
- [4] 冯若,李化茂.声化学及其应用[ M ].合肥:安徽科学出版社,1992.

