

(bpy)^[7], Fe(acac)₃^[8], Ni²⁺/NaY (用 0.05 N 硝酸镍多次交换的 NaY), 以上试剂均为自制; THF (AR, 沈阳市东兴试剂厂), 镁条 (99% 以上, 洛阳铜加工厂)。

仪器: 103 型气相层析仪 (上海分析仪器厂), 50 米 SE-30 毛细管柱。

1.2 1, 2-联萘的合成

在干燥的 150 mL 三口瓶中加入 1.5 g 1-溴萘, 0.177 g 镁屑, 25 mL 经干燥的 THF, 几粒碘晶体, 氩气保护, 搅拌, 加热回流 3 h, 至镁屑几乎完全溶解, 冰水浴冷却; 在滴液漏斗中加入 0.004 g 催化剂, 1.5 g 2-溴萘, 15 mL THF, 在 30 min 内滴加到格氏试剂中, 再在冷却下搅拌 10 min, 加热回流 3 h, 加入饱和 NH₄Cl 溶液, 分层后油层水洗, 干燥, 气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择及滴加顺序的确定

在其余条件相同的情况下, 确定不同的催化剂对反应的影响, 结果见表 1。

表 1 催化剂的选择

实验编号	催化剂	1, 1-联萘 收率/%	2, 2-联萘 收率/%	1, 2-联萘 收率/%
DN-1	NiCl ₂ (bpy)	15.0	-	12.1
DN-2	PdCl ₂ (bpy)	14.0	5.5	9.5
DN-3	Ni(acac) ₂	7.0	0.6	23.5
DN-4	NiCl ₂ (pph ₃) ₂	29.5	11.5	3.3
DN-5	Fe(acac) ₃	1.5	-	-
DN-6	Ni ²⁺ /NaY	1.8	-	-

从表 1 中可以看出, Ni(acac)₂ 对该反应具有最好的催化活性。在分析过程中我们发现, 往格氏试剂中滴加 2-溴萘及催化剂, 反应中有很多 1, 1-联萘, 有时甚至成为主要产物。我们认为在所制备的格氏试剂中, 可能有 R-X...Mg...X-R 存在, 在加入催化剂后, 立即与 1-萘基溴化镁反应, 生成 1, 1-联萘。由于在合成格氏试剂时有未反应的少量镁, 在加入 2-溴萘之后, 可生成 2-萘基溴化镁, 与加入的 2-溴萘反应, 从而生成 2, 2-联萘。而

如果往 2-溴萘及催化剂中滴加格氏试剂, 则不会出现这种情况。一则可以在把格氏试剂转移到滴液漏斗中时除去未反应的镁, 避免 2-萘基溴化镁的生成; 二则可以减少未反应的 1-溴萘与 1-萘基溴化镁接触的机会, 减少 1, 1-联萘的生成。我们做了以下一组对比实验, 在其它条件不变的情况下, 把格氏试剂滴加到卤代烃及催化剂中。结果见表 2。

表 2 滴加格氏试剂的影响

实验编号	催化剂	1, 1-联萘 收率/%	2, 2-联萘 收率/%	1, 2-联萘 收率/%
DN-1	NiCl ₂ (bpy)	8.2	0.8	15.5
DN-2	PdCl ₂ (bpy)	3.3	-	18.3
DN-3	Ni(acac) ₂	7.0	0.6	33.5
DN-4	NiCl ₂ (pph ₃) ₂	4.5	-	10.4
DN-5	Fe(acac) ₃	1.1	-	4.1
DN-6	Ni ²⁺ /NaY	0.7	-	2.3

从表 1, 表 2 的比较中可知, 滴加格氏试剂的结果要比滴加卤代烃的结果好, 不仅 1, 2-联萘的收率提高, 而且副反应减少。

2.2 格氏试剂的影响

通过实验我们发现, 2-溴萘在同样条件下制成格氏试剂时需要较长的时间, 而且生成产物中有较多的 1, 1-联萘及 2, 2-联萘。这或许是由于 2-位格氏试剂比 1-位格氏试剂较稳定的缘故^[9, 10]。

2.3 溶剂的影响

在制备格氏试剂过程中, 我们用过乙醚, 正丁醚, 二氧六环等溶剂, 发现反应效果均不如用 THF 好。对于溶剂的用量, 我们发现虽然增加溶剂的用量对格氏试剂的生成有利^[11], 但对于 1.5 g 1-溴萘, 20 mL 与 50 mL THF 的结果相差无几, 所以我们选用 25 mL THF 为溶剂。

2.4 反应时间的确定

把制好的 1-萘基溴化镁滴加到 2-溴萘和催化剂在 THF 的溶液中, 搅拌 10 min 后, 取样为 DN-7-1; 加热回流 1 h, 取样为 DN-7-2; 回流 2 h, 取样 DN-7-3; 回流 3 h, 取样

DN-7-4。分析结果见表 3。

表 3 偶合时间的确定

实验编号	1,2-联萘收率/%
DN-7-1	12.5
DN-7-2	33.1
DN-7-3	33.5
DN-7-4	32.9

从表 3 可以看出,加热回流 1 h 后,反应已经结束,继续延长反应时间,对收率并没有影响,为了使反应进行完全,我们取反应时间 1.5 h。

2.5 反应温度的影响

在反应中我们发现,无论如何控制反应条件,都不可避免地生成 1,1-联萘,而 2,2-联萘却很少,是否偶合温度对反应选择性有较大的影响呢?我们做了比较实验,结果见表 4。

表 4 偶合温度的影响

偶合温度	1,1-联萘 收率/%	2,2-联萘 收率/%	1,2-联萘 收率/%
-25 *	6.7	-	14.1
0	7.0	0.6	33.5
65 (沸腾)	3.0	-	47.6

* 在 -25 滴加格氏试剂,并保持此温度 1 h,回流 1.5 h

从表 4 中可知,在沸腾时滴入格氏试剂,反应收率有较大的提高,且副产物的量相对减少。可见,提高反应温度,可使反应的转化

率及收率都有一定程度的提高。

3 结论

实验表明:在用偶联反应合成 1,2-联萘的过程中, $Ni(acac)_2$ 具有较好的催化活性。最佳反应条件如下: 1.5 g 1-溴萘, 0.177 g 镁屑, 25 mL THF, 数粒 I, 搅拌, 加热回流 3 h, 制成格氏试剂。1.5 g 2-溴萘, 0.004 g $Ni(acac)_2$, 15 mL THF, 加热回流, 在 30 min 内滴加入制好的格氏试剂, 继续在沸腾下搅拌 1.5 h, 可使目的产物 1,2-联萘的收率达 47.6%。

参考文献:

- [1] Jeffery H B, *et al* Polycyclic Aromatic Compounds, 1991, 2: 107.
- [2] 樊能廷 有机合成事典 北京: 北京理工大学出版社, 28
- [3] 王 华, 张遂之 化学世界, 1998, 39(1): 48
- [4] Frederick GM, *et al* J Chem Soc, 1936, 884
- [5] 日本化学会编 无机化合物合成手册(第三卷). 北京: 化学工业出版社, 614
- [6] Venanzi L M. J Chem Soc, 1958, 719
- [7] Bromhead J A. Aust J Chem, 1961, 14: 250
- [8] 日本化学会编 无机化合物合成手册(第三卷). 北京: 化学工业出版社, 608
- [9] Salkind J. Chem Ber, 1934, 67: 1031
- [10] Fieser L F, *et al* J Am Chem Soc, 1937, 59: 2561
- [11] 顾可权, 等 有机合成化学 上海: 上海科学技术出版社, 336

(上接第 315 页)

3 结论

研制的廉价脱氧剂 II, 为木炭和多组分普通化合物复合体, 脱氧反应的起燃温度和起燃浓度低。反应器温度为 250 ℃, 空时为 6 s, 入口气体含氧的质量分数为 4×10^{-3} 以上, 动态脱氧率可保持 90% 以上, 尾气含氧量质量分数可低于 1×10^{-4} , 脱氧容量为 1000 mL/g 左右。由于脱氧反应为放热, 若反应器保温良好, 反应热可维持反应器温度, 勿

需再加热。所以, 该脱氧剂脱氧性能优良, 原料廉价易得, 有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 蒋馥华 碳素, 1992, 1: 31
- [2] 张俊香, 李景芝, 梁艳萍 低温与特气, 1994, 1: 51
- [3] 陈信华 现代化工, 1991, 5: 19
- [4] 袁贤鑫, 罗孟飞 环境化学, 1993, 3: 200