

# 超声波辐射相转移催化合成苄基 2 萘基醚<sup>\*</sup>

李敬芬

(湖州师范学院 生命科学学院, 浙江 湖州 313000)

**摘 要:** 为了探索香料苄基 2 萘基醚的合成方法, 通过对催化剂的改进和利用超声波技术改善催化条件, 使苄基 2 萘基醚的合成过程向绿色化靠近. 具体实验方法是, 以四丁基溴化铵为相转移催化剂, 环己烷为溶剂, 在超声波辐射下, 采用  $L_9(3^4)$  正交试验法进行苄基 2 萘基醚合成条件的优化. 实验结果表明, 在超声波条件下, 以四丁基溴化铵为相转移催化剂是合成苄基 2 萘基醚的一种可行工艺. 合成苄基 2 萘基醚的最佳条件为: 以四丁基溴化铵为相转移催化剂, 2 萘酚与氯化苄的摩尔比为 1 : 1.05, 反应温度为 60 ~ 70 °C, 反应时间为 1.5 h, 产率可达 40.5%.

**关键词:** 超声波辐射; 苄基 2 萘基醚; 相转移催化; 正交实验设计

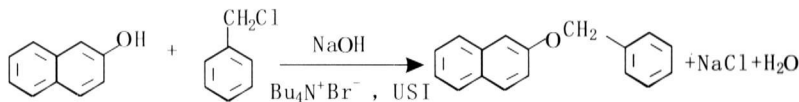
中图分类号: O621.3

文献标识码: A

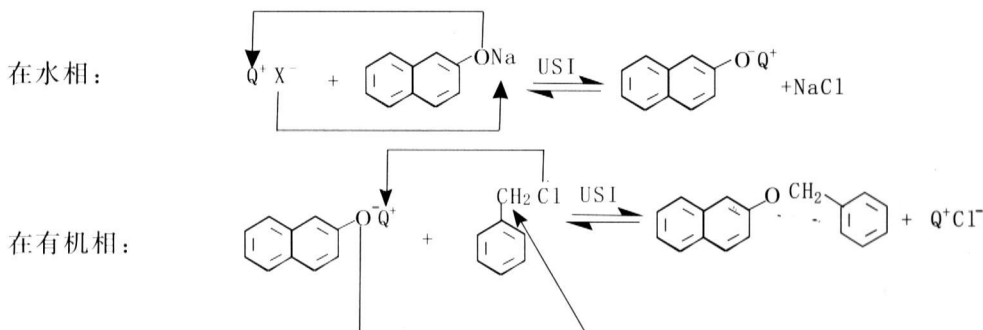
文章编号: 1009-1734(2007)02-0061-04

苄基 2 萘基醚广泛应用于合成香料, 如用于皂用香精、化妆品香精、草莓香精及调合香精等香料工业, 且为合成苄氧萘青霉素等医药工业产品的重要中间体<sup>[1]</sup>. 传统合成方法不同程度地存在着实验条件苛刻、反应时间较长、产品收率低等诸多缺点<sup>[2~3]</sup>.

本文基于前人合成苄基 2 萘基醚的方法, 利用超声波技术对反应进行改进, 使反应趋向于绿色、简便、高效<sup>[4]</sup>. 即在超声波辐射下, 采用四丁基溴化铵作相转移催化剂, 以 2 萘酚、氯化苄和氢氧化钠为原料, 以环己烷作溶剂, 在较低温度下合成苄基 2 萘基醚. 其反应式为:



式中 USI 表示超声波辐射, 为 Ultrasonic irradiation 的缩写. 反应机理为:



## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Thermo Electron Corporation 的 NICOLET 5700(FT IR) 型红外光谱仪(KBr 压片)、昆山市超声仪

\* 收稿日期: 2007 02 08

作者简介: 李敬芬(1964—), 女, 黑龙江绥化人, 湖州师范学院生命科学学院教授, 研究方向: 有机合成.

器有限公司的 KQ2200 超声波清洗器. 所有试剂均为分析纯和化学纯.

1.2 实验方法

1.2.1 超声波辐射下以环己烷作溶剂合成苄基 2 萘基醚

1.2.1.1 2 萘酚钠盐的制备

在碘量瓶中加入氢氧化钠 3.65g(0.0913mol), 水 30mL, 2 萘酚 11.5g(0.0798mol), 70℃下 2 萘酚完全溶解, 得深褐色透明溶液, 冷却至室温, 备用.

1.2.1.2 苄基 2 萘基醚的制备

在上述碘量瓶中加入四丁基溴化铵 0.5600g( $1.7371\times 10^{-3}$ mol), 环己烷 50mL, 氯化苄 A(9.50、9.70、10.10)mL 即(10.45、10.67、11.11g)后, 溶液分层, 上层为无色透明溶液, 下层为墨绿色透明溶液. 将碘量瓶置于超声波清洗器内, 超声波辐射(超声波功率 500W, 频率为 40kHz), 控制温度在 B℃(40~50℃、50~60℃、60~70℃), 反应一定时间(分别取 1.0、1.5、2.0h)停止反应, 分出有机相, 用 80mL 的 80℃热水洗涤 2~3 次, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏除去环己烷和过量反应物, 冷却结晶, 得粗产品. 将粗产品用 95%(质量分数)乙醇重结晶, 干燥, 称量, 得精制产品(肉色片状固体). 测得熔点为 97.5~99.5℃(文献值为 100~101℃<sup>[2]</sup>).

1.2.2 正交设计实验

为了探索最佳反应条件, 利用  $L_9(3^4)$  正交实验表, 对催化剂用量、反应温度、反应时间等因素进行优化, 见表 1. 实验结果见表 2 和表 3.

表 1 正交因子水平表

水 平	原料配比	反应温度 /℃	反应时间 /h
	A	B	C
1	1 : 1.025	40 ~ 50	1.0
2	1 : 1.05	50 ~ 60	1.5
3	1 : 1.10	60 ~ 70	2.0

表 2 正交设计直观分析表

试验号	因 素				粗品产率 $y/\%$
	A	B	C		
1	1 : 1.025	40 ~ 50	1.0	1	50.2
2	1 : 1.025	50 ~ 60	1.5	2	76.4
3	1 : 1.025	60 ~ 70	2.0	3	59.6
4	1 : 1.05	40 ~ 50	1.5	3	57.5
5	1 : 1.05	50 ~ 60	2.0	2	58.3
6	1 : 1.05	60 ~ 70	1.0	1	62.5
7	1 : 1.10	40 ~ 50	2.0	2	57.8
8	1 : 1.10	50 ~ 60	1.0	3	56.2
9	1 : 1.10	60 ~ 70	1.5	1	61.3
I	86.2	75.5	78.9	84.0	
II	88.3	90.9	95.2	92.5	
III	85.3	93.4	85.7	83.3	
$K_1$	28.7	25.2	26.3	28.0	
$K_2$	29.4	30.3	31.7	30.8	
$K_3$	28.4	31.3	28.6	27.8	
R	1.0	6.1	5.4	3.0	

注: 四 基溴化铵取 0.725g; I、II、III 分别代表各水平的产率总和;

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  分别为各水平产率的平均值; R 为极差值.

表 3 正交设计的方差分析表

方差来源	变动平方和	自由度	均方和	F 值	显著性
A	1. 58	2	0. 79	0. 09	
B	62. 6	2	31. 3	3. 58	
C	44. 7	2	22. 35	2. 55	
误差	17. 5	2	8. 75		

1. 2. 3 有无超声波辐射对照实验

(1) 取 11. 5g(0. 079 8mol) 2 萘酚、30mL 水、3. 65g(0. 091 3mol) 氢氧化钠、9. 70mL( 10. 670g) 氯化苄、50mL 环己烷、0. 725 0g(  $2. 248\ 9\times 10^{-3}$  mol) 四丁基溴化铵, 在 60 ~70 ℃下, 反应 1. 5h 直接合成苄基 2 萘基醚. 重复实验 3 次.

(2) 将相转移催化剂用量减半, 其它条件相同, 采用超声波技术合成苄基 2 萘基醚. 重复实验 3 次. 结果见表 4.

表 4 正交设计最佳反应条件下重复实验结果

试验号	相转移催化剂 用量 /g	原料配比	反应温度 /℃	反应时间 /h	产率 /%
1	0. 725 0	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	68. 9
2	0. 725 0	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	71. 7
3	0. 725 0	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	70. 9
平均值					70. 5

2 结果与讨论

2. 1 结果

2. 1. 1 正交设计实验结果

为探索最佳反应条件, 利用  $L_9(3^4)$  正交实验表, 对催化剂用量、反应温度、反应时间等因素进行考察. 综上所述, 影响指标的因素大小为  $B>C>A$ , 各因子水平的最佳选择条件为  $A_2B_3C_2$ , 即以四丁基溴化铵为催化剂, 环己烷为溶剂, 反应物原料配比( n<sub>2</sub>- 萘酚 ∶ n 氯化苄) 为 1 ∶ 1. 025, 温度为 60 ~70 ℃, 时间为 1. 5h.

2. 1. 2 有无超声波辐射对照实验结果

按实验步骤 2. 2. 1 进行实验, 结果见表 5.

表 5 有无超声波辐射对照实验结果

实验号	相转移催 化剂用量 /g	原料配比	反应温度 /℃	反应时间 /h	产率 /%
I <sub>1</sub>	0. 725 0	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	68. 5
I <sub>2</sub>	0. 725 0	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	69. 2
I <sub>3</sub>	0. 725 0	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	68. 7
II <sub>1</sub>	0. 362 5	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	70. 2
II <sub>2</sub>	0. 362 5	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	72. 3
II <sub>3</sub>	0. 362 5	1 ∶ 1. 05	60~ 70	1. 5	73. 5

由该实验结果分析可得, 在其它条件相同下, 采用超声波技术合成苄基 2 萘基醚比直接合成苄基 2 萘基醚在相转移催化剂的用量上减少近一半.

2. 1. 3 优化条件下的重复实验结果

在正交设计所得的最佳条件下进行重复实验, 结果见表 4.

2. 1. 4 产品分析

以 2 萘酚、氯化苄和氢氧化钠为原料, 50 ~ 60 ℃水浴, 超声波辐射 1. 5h, 采用四丁基溴化铵为相转移

催化剂制取苄基 2 萘基醚,粗产品用 95%(质量分数)乙醇重结晶,干燥得到肉色片状固体.熔点为 97.5 ~ 99.5 °C(文献值 100 ~ 101 °C<sup>[2]</sup>).所得样品红外光谱(KBr 压片)的典型峰为:芳醚(=C-O-C)伸缩振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ): 125 6, 121 7, 117 8;芳环(C=C)伸缩振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ): 162 8, 159 5, 152 0;芳环(=C-H)弯曲振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ): 763, 735;萘环 2 取代位伸缩振动频率( $\text{cm}^{-1}$ ): 758.谱图与苄基 2 萘基醚标准谱图一致<sup>[4]</sup>.

## 2.2 讨论

### 2.2.1 溶剂的选择

文献采用甲苯作溶剂,但甲苯具有较大的毒性,它可通过吸食进入人的体内或经皮吸收,对人体造成危害<sup>[2]</sup>.为使反应接近绿色化,我们选用环己烷代替甲苯做溶剂.

### 2.2.2 超声波作用对反应条件的改善

与原合成方法比较<sup>[3]</sup>,采用超声波技术催化合成苄基 2 萘基醚时,反应温度降低至 50 ~ 60 °C,且催化剂用量减少,反应时间明显缩短.

## 3 结论

本文采用在超声波辐射下,以四丁基溴化铵作相转移催化剂,合成了苄基 2 萘基醚.该合成方法鲜见文献报道.通过正交实验设计优化了最佳反应条件,即在超声波辐射下,以四丁基溴化铵为相转移催化剂,催化剂用量为 0.725 0g,反应温度为 60 ~ 70 °C,反应时间为 1.5h.与常规方法相比,该方法采用了新的能源方式对醚化反应进行催化,大大改善了反应条件,使反应温度大幅度降低,更易于控制,反应时间明显缩短,同时催化剂用量减少,表明采用超声波技术可以提高催化剂的利用率,使合成向绿色化迈进一步.

## 参考文献:

- [1] WILLIAM W S. The Sadtler Handbook of Infrared Spectra [M]. Philadelphia: Sadtler Research Laboratories Inc, 1978. 389.
- [2] 汪小兰. 有机化学(第 5 版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005. 61.
- [3] 王树清, 高崇, 朱石生. 苄基 2 萘基醚的相转移催化合成研究[J]. 化学世界, 2004, 45(5): 267 ~ 269.
- [4] 薛永强, 王志忠, 张蓉, 等. 现代有机合成方法与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 293 ~ 296.

## Synthesis of Benzyl 2 Naphthyl Ether Under Ultrasound Irradiation

LI Jing fen

(Faculty of Life Science, Huzhou Teachers College, Huzhou 313000, China)

**Abstract:** In order to study the synthetic method of benzyl 2 naphthyl ether, we used in the synthetic process of benzyl 2 naphthyl ether ultrasonic catalysis,  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  as phase transfer catalyst and cyclohexane as an impregnant. In addition, we made  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment to optimize reaction condition. Under the ultrasonic condition, using  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  as phase transfer catalyst in the synthetic process of benzyl 2 naphthyl ether is a kind of good industrial process. By using the ultrasonic technology, the optimal condition of syntheses of benzyl 2 naphthyl ether using  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$  as phase transfer catalyst, the rate of mole of 2 naphthol and benzyl chloride is 1 : 1.05, the reaction temperature is about 60 ~ 70 °C, and the reaction time is about 1.5h, the yield can reach over 40.5%.

**Key words:** ultrasound irradiation; benzyl 2 naphthyl ether; phase transfer catalysis; orthogonal experimental design