

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 1/26

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95110017.3

[45]授权公告日 2000年5月3日

[11]授权公告号 CN 1051984C

[22]申请日 1995.1.24 [24]颁证日 2000.3.24

[21]申请号 95110017.3

[73]专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116012 辽宁省大连市中山路161号

[72]发明人 张一平 乔志敏 廖世健
徐 筠 余道容

[56]参考文献

US4950833 1990. 8. 21

US5152844 1992. 10. 6

审查员 陈 伟

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所
代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应

[57]摘要

一种温和条件下,卤代烃,尤其是多氯联苯的还原脱卤反应,其特征是采用络合催化法合成的纳米尺寸的活性碱金属氢化物为还原剂,在合成碱金属氢化物的溶液中,原位进行还原脱卤反应。反应在常压、低温(40~80℃),非质子溶剂中进行。不仅芳基卤代烃、多卤代烃,而且烷基卤代烃也可有效地被还原脱卤。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应, 采用了利用络合催化法制备的高活性的碱金属氢化物为还原剂, 所谓络合催化法是碱金属在多环芳烃化合物存在下, 以醚类为溶剂, 用过渡金属化合物作为催化剂, 实现的碱金属氢化反应, 其特征在于: 碱金属氢化物合成后采用“一锅煮”的方法, 即氢化物不与合成反应液分离, 直接原位地将卤代烃加入合成釜中进行脱卤, 脱卤反应在常压下进行, 反应温度 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$, 反应中氢化物/卤素摩尔比为 $0.5\sim 20$, 在非质子有机溶剂下进行。

2. 按权利要求1所述高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应, 其特征在于: 反应中氢化物/卤素摩尔比为 $1.35\sim 5$ 。

3. 按权利要求1所述高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应, 其特征在于: 碱金属氢化物为 NaH 。

4. 按权利要求1所述高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应, 其特征在于: 卤代烃为芳基卤化物、多卤化物及烷基卤化物。

5. 按权利要求1所述高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应, 其特征在于: 当用于多氯联苯的还原脱氯时, 氢化钠与氯的比为 $0.5\sim 10$, 温度在 $45^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$, 溶剂为 THF 。

6. 按权利要求5所述高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应, 其特征在于: 氢化钠与氯的比为 $2.1\sim 10$ 。



说明书

一种高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应

本发明涉及一种有机化学反应,即提供了一种采用高活性碱金属氢化物作为还原剂的卤代烃能在常压、低温下进行还原脱卤反应的方法。

多氯联苯具有良好的化学稳定性、热稳定性及绝缘性,曾在工业上得到广泛应用。例如电力工业中作为变压器和电容器内的绝缘介质或化学食品工业中加热热的热载体等等。六十年代末发现其对人类健康的危害性后,世界上很多国家已经禁止使用这种化合物。我国对此也有有关的明文规定。但是,已生产的多氯联苯的贮存、处理已成为国际上污染物处理的一个重要问题。目前唯一的大规模处理PCB_n的方法是直接燃烧法,需要在几秒钟内升温到1300°C~1600°C的高温燃烧,否则生成二恶啶,其毒性远大于多氯联苯。对于含PCB_n用燃烧法也不可避免地造成巨大的浪费。

文献及专利中也曾报道了各种用化学方法处理PCB_n的过程,目前均处于实验室阶段。Micheal Wilwerding(USP 5,152,844,1992),用路易氏酸催化剂($AlCl_3$, $FeCl_3$)在非水介质中,在阳离子(NaOH)300°C以上,使PCB_n脱氯,需用大量催化剂及其他试剂,脱氯结果:氯含量小于1ppm;Perry D. Anderson等(USP 5,118,429,1992)采用高锰酸钾、浓硫酸氧化法,对PCB_n的破坏效率为99.95%。J. A. Hawari等(USP 4,950,833,1990),用碱金属及氨盐在隋性气氛及40~60°C下脱氯,其所用碱金属与氨盐的量为PCB_n中氯含量的5~10倍;John R. Seiman(US 4,910,363,1990),用工业氢化钠60~100°C使PCB_n从10000ppm降到<2ppm,在这一过程中,必需加入砷或亚砷。氢化钠与砷的量都必需是PCB_n中氯含量的10~100倍,否则脱氯不能完全。中国专利93111152.8提供了一种用NaH脱卤的方法,反应可在常压、低温(20~100°C)下进行,活性较高。

本发明的目的在于提供一种在活性更高的碱金属氢化物作用下,卤代烃的脱卤反应方法。

本发明提供了一种高活性碱金属氢化物作用下卤代烃的还原脱卤反应,采用了利用络合催化法制备的高活性的碱金属氢化物为还原剂,所谓络合催化法是碱金属在多环芳烃化合物存在下,以醚类为溶剂,用过渡金属化合物作为催化剂实现

的碱金属氢化反应，其特征在于：碱金属氢化物合成后采用“一锅煮”的方法，即氢化物不与合成反应液分离，直接原位地将卤代烃加入合成釜中进行脱卤，脱卤反应可在常压下进行，反应温度 $-40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，反应中氢化物/卤素摩尔比为 $0.5\sim 20$ ，在非质子有机溶剂下进行。最佳反应温度范围在 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。反应中氢化物/卤素摩尔比最佳范围在 $1.35\sim 5$ 。

本发明所提供的方法，由于使用新鲜生成的纳米尺寸的高活性氢化物，不经过分离、洗涤、干燥，减少了操作过程中失活的可能性，也减少了小颗粒氢化物聚集失活的可能性，使氢化物表现出特别高的活性。在所使用的碱金属氢化物中，NaH的脱卤效果最佳。这种方法适用于芳基卤化物、多卤化物及烷基卤化物的脱卤反应。当本发明用于多氯联苯的还原脱氯时，NaH对多氯联苯中氯的比例略高于化学计算量，即可高效快速脱氯，氢化物与氯的比为 $0.5\sim 10$ ，以 $2.1\sim 10$ 为最佳，最佳温度在 $40^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ ，最佳溶剂为THF。反应液中氯含量可以从几万ppm降到 $<0.1\text{ppm}$ ，脱氯程度 $>99.999\%$ 。这种方法可以用于多卤联苯及其他多卤芳烃的杀虫剂、除莠剂等。这是一种有效的处理环境污染物——芳基多卤化物的方法。

下面通过实施例详述本发明。

实例一

活性碱金属氢化物的合成方法：在150ml反应瓶中，置入100mmol碱金属(K, Na或Li, 切成小块)和0.64g(5mmol)萘，将反应瓶抽空，充氮三次后，在惰性气体保护下，加入40ml四氢呋喃和2mmol(约0.23ml) TiCl_4 ，经抽空，充氢三次后，在 40°C ，常压氢气中反应，至反应液不再吸氢为止。

实例二：

在实例一合成的氢化钠反应液中，直接加入含多氯联苯(主要是五氯联苯)的变压器油，多氯联苯在溶液中的浓度为50,000ppm，在 50°C ， $\text{NaH}/\text{Cl}=2.1\sim 2.6$ 的条件下，反应4小时后，经色质联用检测，测不到残余的多氯联苯及其他氯代物，反应脱氯程度达 $>99.999\%$ 。

实例三

按实例一的方法合成氢化锂、氢化钾，按实例二的方法脱氯，反应液中的起始PCB_n浓度为50,000ppm时，氢化锂、氢化钾的脱氯效果分别为70.0%和78.6%。

实例四

在15mlTHF中，加入按中国专利93111152.8的方法合成的粉末状活性氢化钠及

PCB₂, PCB₃ 在溶液中的浓度为 10,000ppm, NaH. Cl=2, 50°C, 4 小时, 脱氯程度为 99.0%。

实例五

实例一合成的 NaH 反应液中, 加入各种卤代物, 脱卤效果见表 1。

表 1

反应物	NaH/Cl	温度 °C	转化率 %	产物
<chem>Fc1ccc(C)cc1</chem>	1.35	50	30.4	<chem>c1ccc(C)cc1</chem> 100%
<chem>Fc1ccc(C)cc1</chem>	5	50	60.0	<chem>c1ccc(C)cc1</chem> 100%
<chem>c1ccc(Cl)cc1</chem>	1.35	50	81.0	<chem>c1ccccc1</chem> 100%
<chem>c1ccc(Cl)cc1</chem>	2.0	50	100	<chem>c1ccccc1</chem> 100%
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	2.0	67	100	<chem>c1ccccc1</chem> 100%
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	2.0	67	100	<chem>c1ccccc1</chem> 100%
<chem>Clc1ccc(Cl)cc1</chem>	1.35	50	55.6	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> 100%
<chem>BrC1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	1.35	50	100	<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem> 100%
1,4-二氯丁烷	1.35	67	100	氯丁烷 20% 丁烷 70-80%

反应时间 4 小时 溶剂 THF