



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106928032 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511019996. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2015. 12. 30

C07C 41/06(2006. 01)

C07C 43/10(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 杜昕 徐林 王雪

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

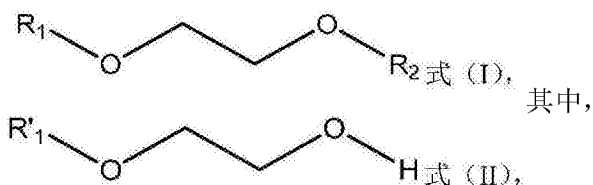
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

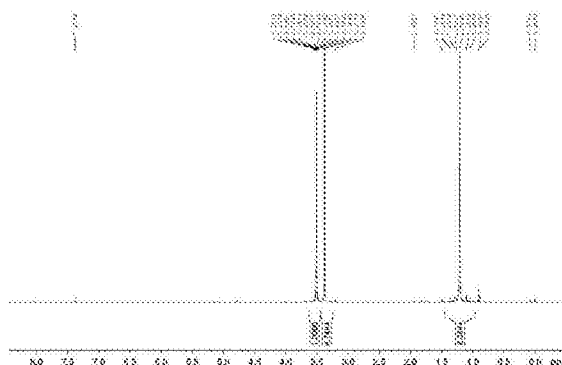
一种烷基双醚类化合物的制备方法

(57) 摘要

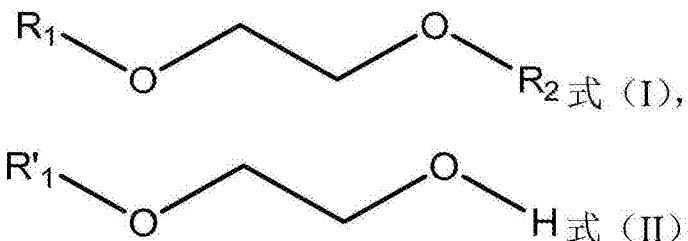
本发明涉及烷基双醚类化合物的合成领域，提供了一种结构如式 (I) 所示的烷基双醚类化合物的制备方法，该方法包括：在浓硫酸存在下，将结构如式 (II) 所示的乙二醇类化合物和 C₂-C₈ 的烯烃接触反应。采用本发明的制备方法所制备的烷基双醚类化合物纯度高，杂质含量低，同时制备工艺简单，采用浓硫酸作为催化剂代替传统的醇钠合成方法，安全性高，普适性较强。



R₁和 R₂各自独立地为 C₁-C₈的烷基，且 R₁与 R₂不同时为甲基；R'₁为氢或 C₁-C₈的烷基。



1. 一种结构如式(I)所示的烷基双醚类化合物的制备方法,其特征在于,该方法包括:在浓硫酸存在下,将结构如式(II)所示的乙二醇类化合物和C₂-C₈的烯烃接触反应;



其中,R₁和R₂各自独立地为C₁-C₈的烷基,且R₁与R₂不同时为甲基;R'₁为氢或C₁-C₈的烷基。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,R₁和R₂各自独立地为C₂-C₄的烷基,所述C₂-C₈的烯烃为C₂-C₄的烯烃,R'₁为氢或C₂-C₄的烷基。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,R₁和R₂各自独立地为乙基、异丙基、仲丁基或叔丁基,所述C₂-C₈的烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯或异丁烯,R'₁为氢、乙基、异丙基、仲丁基或叔丁基。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述接触反应的条件包括:温度为50-100℃,时间为1.5-4小时;优选地,温度为60-90℃,更优选为70-80℃;时间优选为2-3小时。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物和C₂-C₈的烯烃的用量的摩尔比为0.1-0.5:1,优选为0.15-0.3:1。

6. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物与浓硫酸用量的重量比为3-15:1,优选为3-8:1。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述C₂-C₈的烯烃以气体的形式通入反应体系中,所述C₂-C₈的烯烃的压力为0.2-0.4MPa。

8. 根据权利要求1-3中任意一项所述的制备方法,其中,所述制备方法还包括:在所述接触反应之后,将反应所得混合物降温至20-40℃,并将降温后的混合物与中和剂混合。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其中,所述中和剂选自碱和/或碱性盐中的至少一种;优选地,所述中和剂选自NaOH、Ca(OH)₂和KOH中的至少一种。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其中,降温后的反应混合物与中和剂混合的条件包括:时间为10-20分钟,温度为0℃至5℃。

一种烷基双醚类化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烷基双醚类化合物的合成领域,具体地,涉及一种烷基双醚类化合物的制备方法。

背景技术

[0002] 烷基双醚类化合物是一类重要的化合物,其不仅可作为优良的溶剂,更重要的用途是作为二烯类单体合成高1,2-结构聚丁二烯橡胶的结构调节剂,如顺丁橡胶(BR)、溶聚聚丁苯橡胶(SSBR)、热塑性丁苯橡胶(SBS)等高1,2-结构的调节剂,其调节能力强于脂肪醚、四氢呋喃(THF)、叔胺类等的路易斯碱。

[0003] 结构如式(I)所示的烷基双醚类化合物能高效地调节聚合物的微观结构,而且对活性种没有影响,产物偶联效率高。

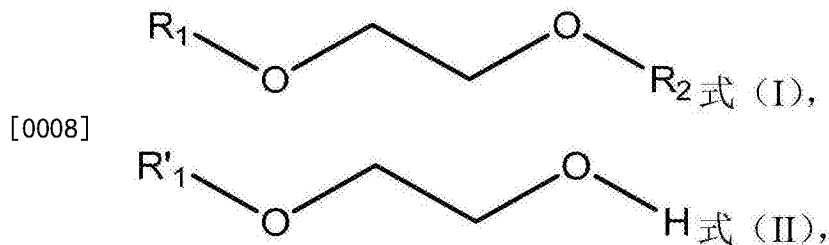


[0005] 其中 R_1 与 R_2 可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

[0006] 经典的合成此类化合物的方法是Williamson合成法,采用卤代烃与醇钠通过取代反应制得含有不同烃基的醚,这种反应多是采用无水无氧体系,先利用金属钠或氢化钠把醇转化为醇钠,再把相应的卤代烷加入到反应体系中,此方法的反应条件要求很苛刻,操作非常危险且成本很高。工业上大量使用金属钠与有机溶剂,也会对环境造成严重的污染,并且危害操作者身体健康。所以,急需开发一种简便的烷基双醚类化合物的制备方法,使产物收率高的同时纯度高,可以满足聚合反应的要求。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种结构如式(I)所示的烷基双醚类化合物的制备方法,该方法包括:在浓硫酸存在下,将结构如式(II)所示的乙二醇类化合物和 C_2-C_8 的烯烃接触反应;



[0009] 其中, R_1 和 R_2 各自独立地为 C_1-C_8 的烷基,且 R_1 与 R_2 不同时为甲基; R'_1 为氢或 C_1-C_8 的烷基。

[0010] 采用本发明的制备方法所制备的烷基双醚类化合物纯度高,杂质含量低,能满足一般工业上作为添加剂的用途。同时制备工艺简单,采用浓硫酸作为催化剂代替传统的醇钠合成方法,安全性高,普适性较强,可以制备一系列结构如式(I)所示的烷基双醚类化合

物。此外,使用本发明的方法制备目标化合物所用到的原料以及催化剂价格低廉,具有很高的工业化应用前景。

[0011] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0012] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0013] 图1是实施例1中甲氧基乙基叔丁基醚的核磁共振氢谱图;

[0014] 图2是实施例1中甲氧基乙基叔丁基醚的核磁共振碳谱图;

[0015] 图3是实施例2中乙氧基乙基叔丁基醚的核磁共振氢谱图;

[0016] 图4是实施例2中乙氧基乙基叔丁基醚的核磁共振碳谱图;

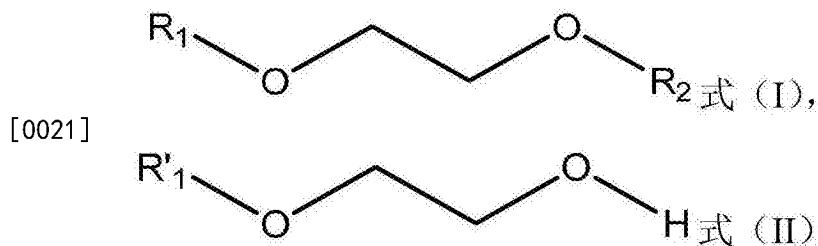
[0017] 图5是实施例3中乙二醇二叔丁基醚的核磁共振氢谱图;

[0018] 图6是实施例3中乙二醇二叔丁基醚的核磁共振碳谱图。

具体实施方式

[0019] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0020] 本发明提供了一种结构如式(I)所示的烷基双醚类化合物的制备方法,该方法包括:在浓硫酸存在下,将结构如式(II)所示的乙二醇类化合物和C₂-C₈的烯烃接触反应:



[0022] 其中,R₁和R₂各自独立地为C₁-C₈的烷基,且R₁与R₂不同时为甲基;R'₁为氢或C₁-C₈的烷基。

[0023] 在优选的情况下,R₁和R₂各自独立地为C₂-C₄的烷基,所述C₂-C₈的烯烃为C₂-C₄的烯烃,R'₁为氢或C₂-C₄的烷基。进一步优选地,R₁和R₂各自独立地为乙基、异丙基、仲丁基或叔丁基,所述C₂-C₈的烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯或异丁烯,R'₁为氢、乙基、异丙基、仲丁基或叔丁基。

[0024] 在本发明中,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物可以为乙二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙基醚和乙二醇单丁基醚中的至少一种,优选地,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物为乙二醇、乙二醇单乙醚、乙二醇异丙醚、乙二醇仲丁基醚和乙二醇叔丁基醚中的至少一种。

[0025] 在本发明中,原料结构如式(II)所示的乙二醇类化合物和C₂-C₈的烯烃的用量的摩尔比为0.1-0.5:1。为了获得更高的产率,优选地,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物和C₂-C₈的烯烃的用量的摩尔比为0.15-0.3:1。

[0026] 本发明对浓硫酸的用量没有特别的限定,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物与浓硫酸用量的重量比可以为3-15:1。在优选情况下,为了得到更高的产物收率且为了

便于后期的处理,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物与浓硫酸用量的重量比为3-8:1。

[0027] 在本发明中,为了获得较好的反应效果,所述C₂-C₈的烯烃以气体的形式通入反应体系中。其中,所述C₂-C₈的烯烃的压力可以为0.2-0.4MPa。在本发明中,所有压力均为表压。

[0028] 在本发明中,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物、C₂-C₈的烯烃和浓硫酸可以按照本领域常规的方式进行混合。在一种实施方式中,所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物、C₂-C₈的烯烃和浓硫酸的混合过程可以包括:先将所述结构如式(II)所示的乙二醇类化合物与浓硫酸混合均匀,然后再将C₂-C₈的烯烃以气体的形式通入反应体系中。

[0029] 在本发明中,所述接触反应的条件没有特别的限定,例如,所述接触反应的条件包括:温度可以为50-100℃,时间可以为1.5-4小时。为了获得更高的产率和纯度,优选地,所述接触反应的条件包括:温度为60-90℃,更优选为70-80℃;时间优选为2-3小时。

[0030] 在本发明中,所述接触反应可以在惰性氛围中进行。所述惰性氛围可以由保护气体提供,例如可以使用保护气体对反应容器中的空气进行置换。所述保护气体可以为本领域的常规选择,例如,可以选自稀有气体和氮气中的至少一种。

[0031] 在本发明中,所述制备方法还可以包括:在所述接触反应之后,将反应所得混合物降温至20-40℃,并将降温后的混合物与中和剂混合。

[0032] 在本发明中,所述中和剂的种类没有特别的限定,只要能够将所述混合物的酸性中和即可,例如,所述中和剂可以选自碱和/或碱性盐中的至少一种。优选地,所述中和剂选自NaOH、Ca(OH)₂和KOH中的至少一种。进一步优选地,所述中和剂为NaOH。

[0033] 所述中和剂的使用形式没有特别的限定。例如,所述中和剂可以以固态的形式使用,也可以以水溶液的形式使用。当所述中和剂是以水溶液的形式使用时,所述中和剂溶液的浓度可以为本领域的常规选择,例如,所述中和剂的浓度可以为5%-50%。

[0034] 在本发明中,所述中和剂的用量没有特别的限定,优选地,所述混合物与中和剂混合之后的溶液pH值为7-8。

[0035] 在本发明中,降温后的反应混合物与中和剂混合的条件没有特别的限定,例如,所述混合条件包括:时间可以为10-20分钟,温度可以为0℃至5℃。所述混合的方式可以为本领域的常规选择,例如,可以将固体中和剂溶解于冰水中,然后与所述混合物在0℃至5℃下搅拌混合;也可以将中和剂溶液降温至0℃至5℃,然后与所述混合物搅拌混合。

[0036] 本发明对于所述混合物中和之后的处理和纯化的方法没有特别的限定,例如,可以独立的采用萃取、蒸馏、精馏等方法进行纯化。根据本发明的一种具体实施方式,所述纯化按照以下方法进行:将所述混合物与中和剂混合后,使用分液漏斗分液,将分液得到的有机相用无水硫酸镁干燥,常压蒸馏出粗产物,对粗产物进行精馏,收集气相纯度≥98%的馏分。

[0037] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0038] 以下实施例中,乙二醇、乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚均购自上海迈瑞尔化学技术有限公司,纯度>99%;浓硫酸购自国药集团化学试剂有限公司,纯度为98%;所述烯烃均来源于市售商购。

[0039] 产物烷基双醚类化合物的纯度通过气相色谱(安捷伦GC-7980B)测得。

[0040] 实施例1

[0041] 本实施例用于说明本发明提供的烷基双醚类化合物的制备方法。

[0042] 在容积为2L的高压釜中加入160g乙二醇单甲醚和24ml浓硫酸,搅拌均匀后将高压釜密封,使用氮气置换三次。随后通入480g的压力为0.2MPa的异丁烯气体,将高压釜升温至80℃反应2小时。降温至25℃后停止反应,将所得反应混合物倒入0.8L浓度为5重量%的NaOH溶液与0.5kg冰块的混合物中,搅拌10分钟,直至pH值稳定为7,利用分液漏斗对上述中和产物进行分离,分出有机相,将有机相用无水硫酸镁干燥,然后常压蒸馏出粗产品后进行精馏,收集气相纯度 $\geq 98\%$ 的馏分,得到产物甲氧基乙基叔丁基醚。产率为72.5%。

[0043] 图1是产物甲氧基乙基叔丁基醚的核磁共振氢谱图,图2是产物甲氧基乙基叔丁基醚的核磁共振碳谱图。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例用于说明本发明提供的烷基双醚类化合物的制备方法。

[0046] 在容积为2L的高压釜中加入160g乙二醇单乙醚和18ml浓硫酸,搅拌均匀后将高压釜密封,使用氮气置换三次。随后通入480g的压力为0.3MPa的异丁烯气体,将高压釜升温至70℃反应3小时。降温40℃后停止反应,将所得反应混合物倒入0.3L浓度为10重量%的NaOH溶液与0.5kg冰块的混合物中,搅拌20分钟,直至pH值稳定为8,利用分液漏斗对上述中和产物进行分离,分出有机相,将有机相用无水硫酸镁干燥,然后常压蒸馏出粗产品后进行精馏,收集气相纯度 $\geq 98\%$ 的馏分,得到产物乙氧基乙基叔丁基醚。产率为78.4%。

[0047] 图3是产物乙氧基乙基叔丁基醚的核磁共振氢谱图,图4是产物乙氧基乙基叔丁基醚的核磁共振碳谱图。

[0048] 实施例3

[0049] 本实施例用于说明本发明提供的烷基双醚类化合物的制备方法。

[0050] 在容积为2L的高压釜中加入160g乙二醇和12ml浓硫酸,搅拌均匀后将高压釜密封,使用氮气置换三次。随后通入480g的压力为0.4MPa的异丁烯气体,将高压釜升温至75℃反应2.5小时。降温至35℃停止反应,将所得反应混合物倒入0.1L浓度为20重量%的NaOH溶液与0.5kg冰块的混合物中,搅拌15分钟,直至pH值稳定为7.5,利用分液漏斗对上述中和产物进行分离,分出有机相,将有机相用无水硫酸镁干燥,然后常压蒸馏出粗产品后进行精馏,收集气相纯度 $\geq 98\%$ 的馏分,得到产物乙二醇二叔丁基醚。产率为81.3%。

[0051] 图5是产物乙二醇二叔丁基醚的核磁共振氢谱图,图6是产物乙二醇二叔丁基醚的核磁共振碳谱图。

[0052] 实施例4

[0053] 本实施例用于说明本发明提供的烷基双醚类化合物的制备方法。

[0054] 在容积为0.5L的高压釜中加入160g乙二醇单乙醚和18ml浓硫酸,搅拌均匀后将高压釜密封,使用氮气置换三次。随后通入180g的压力为0.4MPa的乙烯气体,将高压釜升温至70℃反应3小时。降温40℃后停止反应,将所得反应混合物倒入0.3L浓度为10重量%的NaOH溶液与0.5kg冰块的混合物中,搅拌20分钟,直至pH值稳定为8,利用分液漏斗对上述中和产物进行分离,分出有机相,将有机相用无水硫酸镁干燥,然后常压蒸馏出粗产品后进行精馏,收集气相纯度 $\geq 98\%$ 的馏分,得到产物1,2-二乙氧基乙烷。产率为74.6%。

[0055] 实施例5

[0056] 本实施例用于说明本发明提供的烷基双醚类化合物的制备方法。

[0057] 在容积为1L的高压釜中加入160g乙二醇单乙醚和18ml浓硫酸,搅拌均匀后将高压釜密封,使用氮气置换三次。随后通入280g的压力为0.3MPa的丙烯气体,将高压釜升温至90℃反应4小时。降温40℃后停止反应,将所得反应混合物倒入0.3L浓度为10重量%的NaOH溶液与0.5kg冰块的混合物中,搅拌20分钟,直至pH值稳定为8,利用分液漏斗对上述中和产物进行分离,分出有机相,将有机相用无水硫酸镁干燥,然后常压蒸馏出粗产品后进行精馏,收集气相纯度 $\geq 98\%$ 的馏分,得到产物乙氧基乙基异丙基醚。产率为75.5%。

[0058] 实施例6

[0059] 本实施例用于说明本发明提供的烷基双醚类化合物的制备方法。

[0060] 在容积为1L的高压釜中加入160g乙二醇单乙醚和18ml浓硫酸,搅拌均匀后将高压釜密封,使用氮气置换三次。随后通入480g的压力为0.3MPa的1-丁烯气体,将高压釜升温至75℃反应3小时。降温40℃后停止反应,将所得反应混合物倒入0.3L浓度为10重量%的NaOH溶液与0.5kg冰块的混合物中,搅拌15分钟,直至pH值稳定为7,利用分液漏斗对上述中和产物进行分离,分出有机相,将有机相用无水硫酸镁干燥,然后常压蒸馏出粗产品后进行精馏,收集气相纯度 $\geq 98\%$ 的馏分,得到产物乙氧基乙基仲丁基醚。产率为78.1%。

[0061] 由以上实施例的结果可以看出,采用本发明的烷基双醚类化合物的制备方法,所得目标化合物的产率高,产物纯度高。

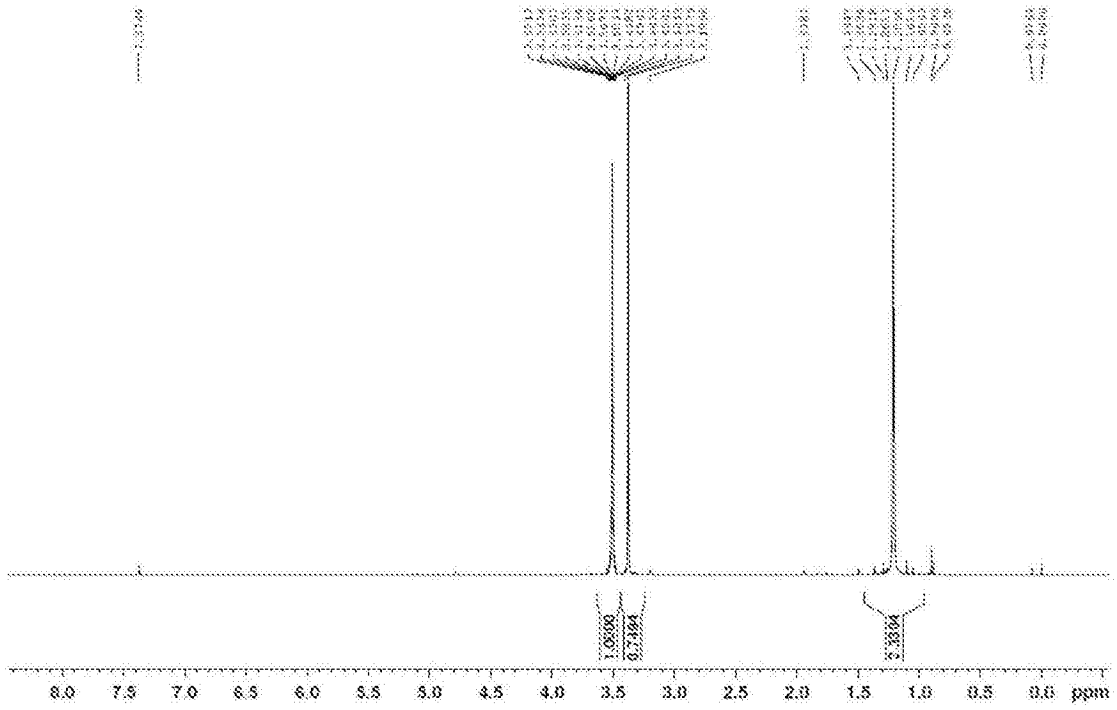


图1

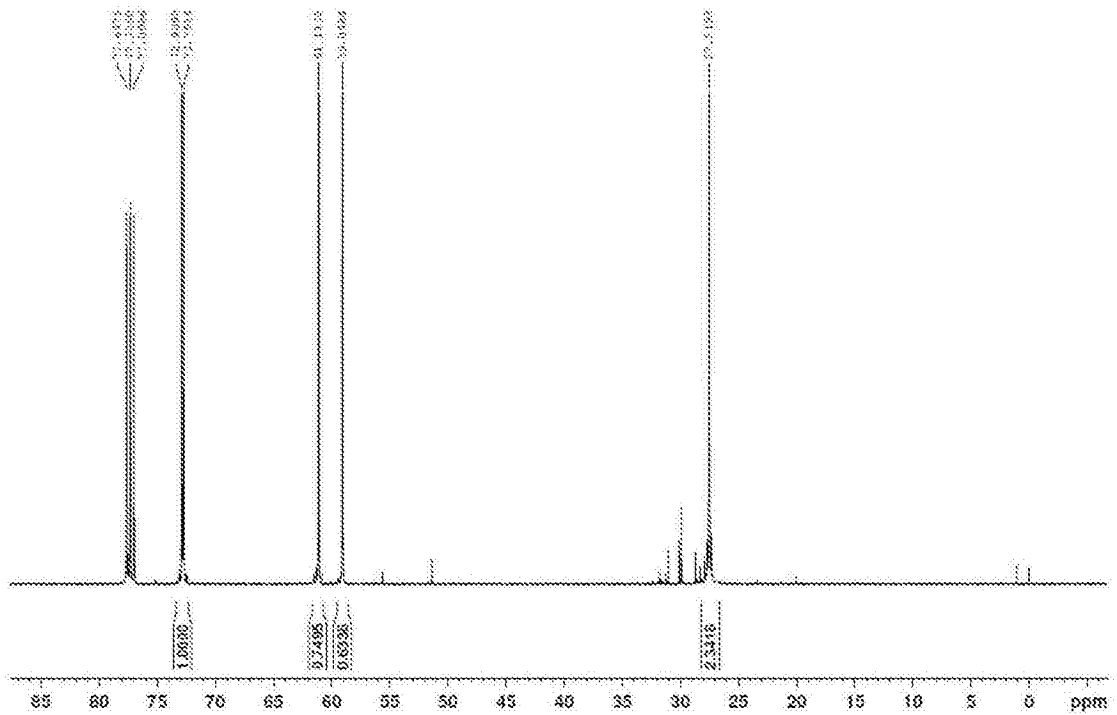


图2

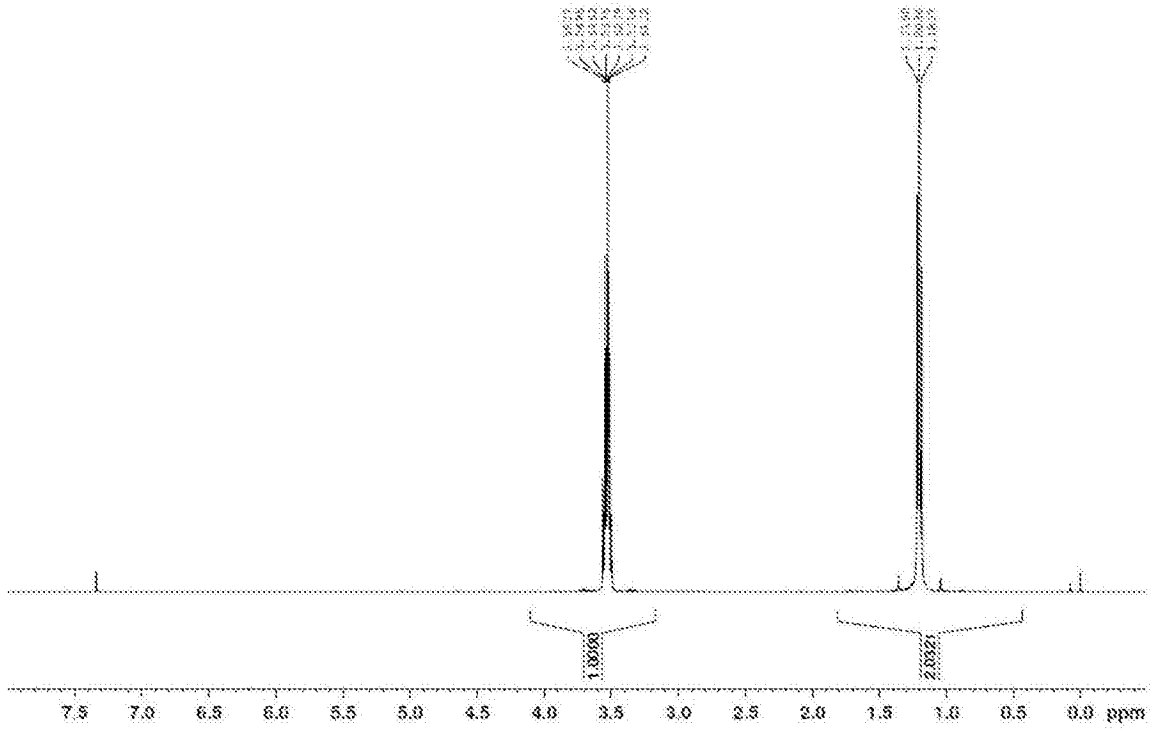


图3

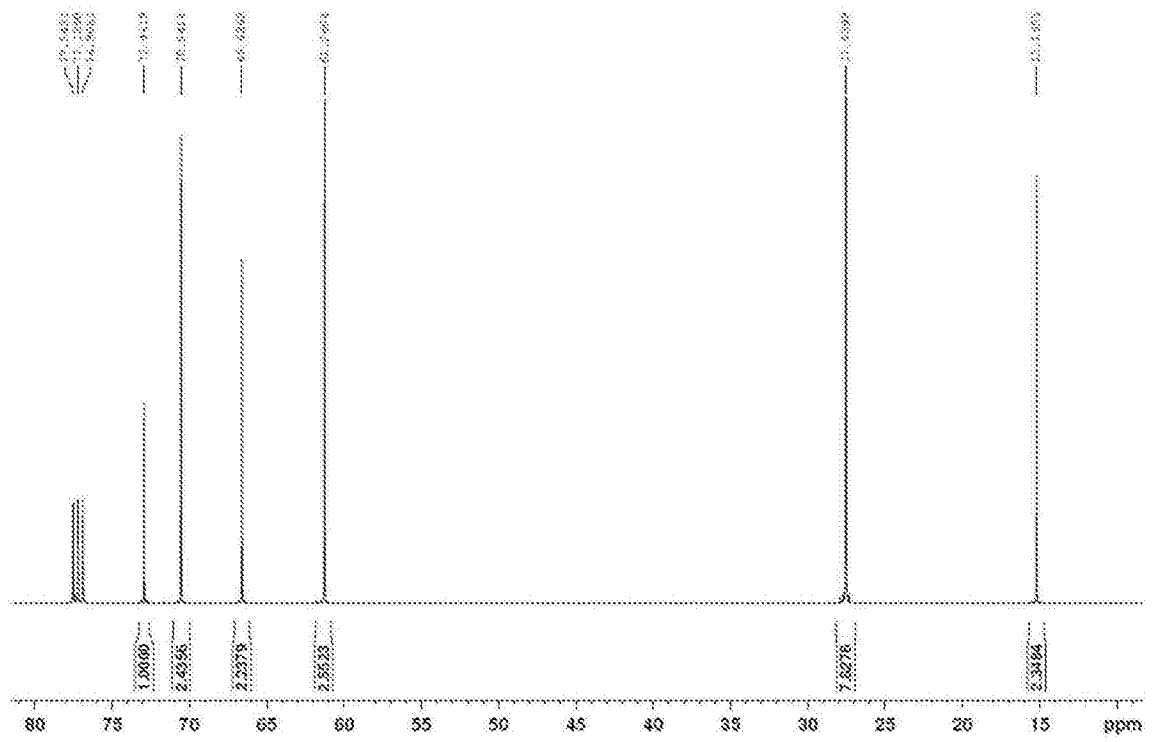


图4

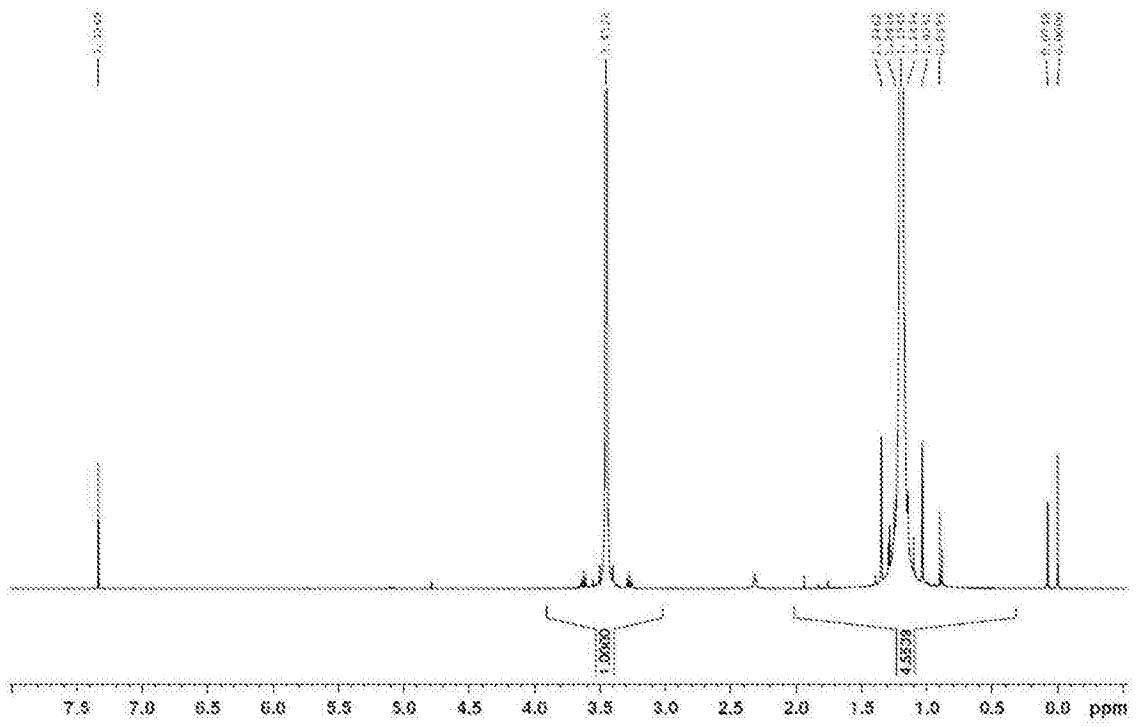


图5

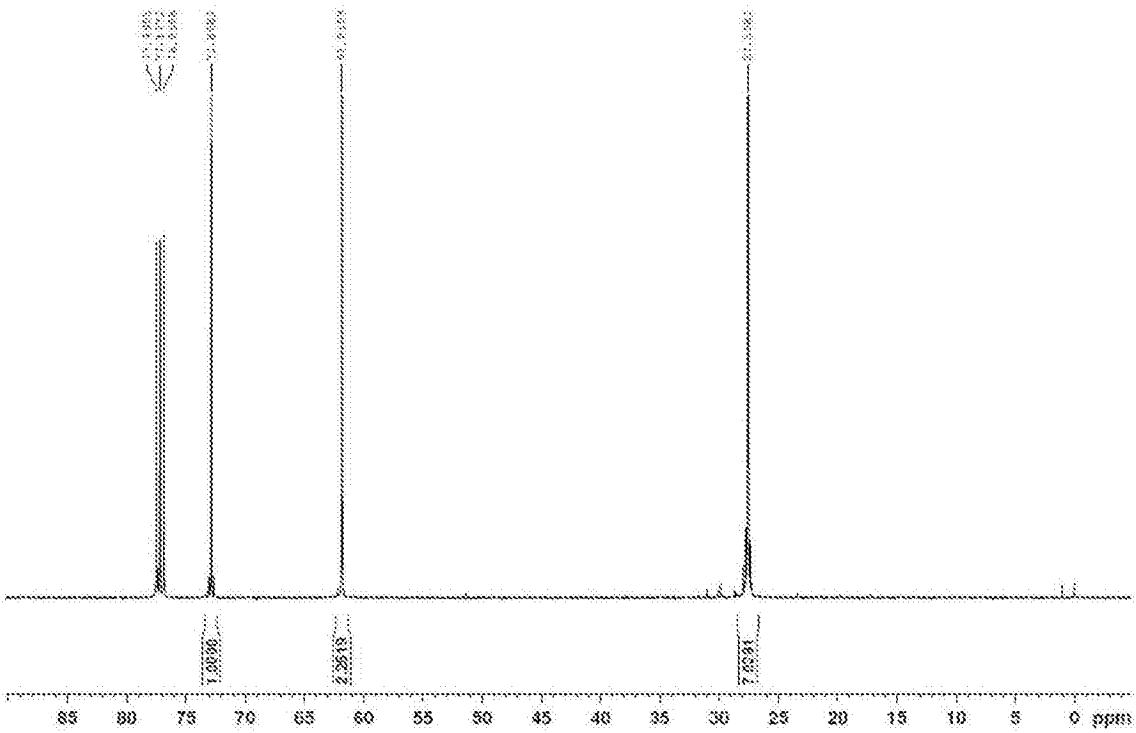


图6