



(21) 申请号 202010427058.X

(22) 申请日 2020.05.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113683587 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

(72) 发明人 徐杰 范晓萌 马继平 高进
高鸣霞 苗虹

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有
限公司 11540

专利代理师 杨晓云

(51) Int. Cl.

C07D 307/46 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1745894 A, 2006.03.15

Gawade, Anil B.等.Catalytic Self-
condensation of 5-Hydroxymethylfurfural
over Modified Heteropolyacid.《Current
Catalysis》.2017,第6卷(第3期),第193-200页.

审查员 张倩倩

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法

(57) 摘要

本申请公开了一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法,所述制备方法至少包括:在含有非活性气体的氛围下,将含有5-羟甲基糠醛的物料在双组分催化体系和有机添加剂的存在下反应,制备得到双-(5-甲酰基糠基)醚。该方法是一种催化剂用量少且易分离、低污染、无溶剂的新技术,在有机添加剂的作用下,5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚。该方法具有广阔的应用前景。

1. 一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:在非活性气体的氛围下,在无溶剂的条件下,将含有5-羟甲基糠醛的物料在双组分催化体系和有机添加剂的存在下反应,制备得到双-(5-甲酰基糠基)醚;

其中,所述双组分催化体系包括第一组分和第二组分;

所述第一组分选自钒氧化合物中的至少一种;

所述第二组分选自硝酸盐中的至少一种;

所述有机添加剂选自有机酸、乙酰丙酮中的至少一种;

所述钒氧化合物选自乙酰丙酮氧钒、硫酸氧钒、偏钒酸钠、磷酸氧钒、三乙氧基氧钒、三氯氧钒中的至少一种;

所述硝酸盐选自过渡金属硝酸盐、稀土金属硝酸盐、碱金属硝酸盐中的至少一种;

所述过渡金属硝酸盐选自硝酸铜、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁、硝酸锌中的至少一种;

所述碱金属硝酸盐选自硝酸钠;

所述稀土金属硝酸盐选自硝酸铈。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机酸选自草酸、酒石酸中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述双组分催化体系中的硝酸盐的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的0.1~40%;

其中,所述硝酸盐的摩尔量以硝酸盐中金属的摩尔量计。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述双组分催化体系中的钒氧化合物的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的0.1~40%;

其中,所述钒氧化合物的摩尔量以金属钒的摩尔量计。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机添加剂的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的1~30%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为50~200°C;反应时间为0.5~10h;非活性气体的压力为0.02~5.0MPa。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应温度为60~150°C;反应时间为1~5h;非活性气体的压力为0.05~3.0MPa。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应后还包括分离步骤;

所述分离至少包括:反应结束后,加入有机溶剂,过滤,除去有机溶剂,干燥,即可得到双-(5-甲酰基糠基)醚。

一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法,属于化工合成领域。

背景技术

[0002] 5-羟甲基糠醛是一种重要的呋喃化合物,可以通过葡萄糖或果糖脱水制备,由于其具有优异的化学性质,被广泛应用于医药、化学、能源等领域,它也是美国能源部列出的十大最重要的平台化学品之一,其衍生物在精细化工、医药、可降解塑料等领域具有重大应用前景。

[0003] 双-(5-甲酰基糠基)醚存在于多种植物中,人们已经分别从山楂、西南忍冬、灵芝、川芎中分离出该化合物,药理实验表明,它具有抗病毒、抗氮化和抑制结核杆菌的作用。经文献调研,目前未见有在无溶剂条件下催化5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚的报道。

发明内容

[0004] 根据本申请的一个方面,提供了一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法,该方法是一种催化剂易分离、低污染、无溶剂的新技术,在非活性气体氛围中以及无溶剂条件下催化5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚,该方法具有广阔的应用前景。

[0005] 本申请提供了一种双-(5-甲酰基糠基)醚的制备方法,所述制备方法至少包括:在非活性气体的氛围下,将含有5-羟甲基糠醛的物料在双组分催化体系和有机添加剂的存在下反应,制备得到双-(5-甲酰基糠基)醚;

[0006] 其中,所述双组分催化体系包括第一组分和第二组分;

[0007] 所述第一组分选自钒氧化物中的至少一种;

[0008] 所述第二组分选自硝酸盐中的至少一种;

[0009] 所述有机添加剂选自有机酸、乙酰丙酮中的至少一种。

[0010] 可选地,所述非活性气体包括氮气和惰性气体。

[0011] 可选地,所述钒氧化物选自乙酰丙酮氧钒、硫酸氧钒、偏钒酸钠、磷酸氧钒、三乙氧基氧钒、三氯氧钒中的至少一种。

[0012] 可选地,所述硝酸盐选自过渡金属硝酸盐、稀土金属硝酸盐、碱金属硝酸盐中的至少一种。

[0013] 可选地,所述过渡金属硝酸盐选自硝酸铜、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁、硝酸锌中的至少一种;

[0014] 所述碱金属硝酸盐选自硝酸钠;

[0015] 所述稀土金属硝酸盐选自硝酸铈。

[0016] 可选地,所述有机酸选自草酸、酒石酸中的至少一种。

[0017] 可选地,所述双组分催化体系中的硝酸盐的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的0.1~40%;

[0018] 其中,所述硝酸盐的摩尔量以硝酸盐中金属的摩尔量计。

[0019] 可选地,所述双组分催化体系中的硝酸盐的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的上限独立地选自0.3%、0.5%、0.6%、1%、3%、5%、6%、8%、9%、10%、12%、15%、16%、19%、20%、21%、23%、25%、27%、30%、32%、36%、40%;下限独立地选自0.1%、0.3%、0.5%、0.6%、1%、3%、5%、6%、8%、9%、10%、12%、15%、16%、19%、20%、21%、23%、25%、27%、30%、32%、36%。

[0020] 可选地,所述双组分催化体系中的钒氧化合物的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的0.1~40%;

[0021] 其中,所述钒氧化合物的摩尔量以金属钒的摩尔量计。

[0022] 可选地,所述双组分催化体系中的钒氧化合物的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的上限独立地选自0.3%、0.6%、1%、2%、3%、4%、6%、7%、9%、11%、12%、15%、16%、18%、19%、21%、23%、25%、27%、30%、32%、36%、40%;下限独立地选自0.1%、0.3%、0.6%、1%、2%、3%、4%、6%、7%、9%、11%、12%、15%、16%、18%、19%、21%、23%、25%、27%、30%、32%、36%。

[0023] 可选地,所述有机添加剂的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的1~30%。

[0024] 可选地,所述有机添加剂的用量为5-羟甲基糠醛摩尔量的上限独立地选自1.5%、2%、3%、5%、7%、8%、9%、10%、12%、13%、15%、17%、18%、20%、23%、25%、28%、30%;下限独立地选自1%、1.5%、2%、3%、5%、7%、8%、9%、10%、12%、13%、15%、17%、18%、20%、23%、25%、28%。

[0025] 可选地,所述反应温度为50~200℃;反应时间为0.5~10h;非活性气体的压力为0.02~5.0MPa。

[0026] 优选地,所述反应温度为60~150℃;反应时间为1~5h;非活性气体的压力为0.05~3.0MPa。

[0027] 更进一步优选地,非活性气体压力为0.1-1.0MPa;反应温度为70-100℃;反应时间为1-3h。

[0028] 可选地,所述非活性气体的压力上限独立地选自0.05MPa、0.1MPa、0.5MPa、1.0MPa、1.4MPa、1.7MPa、2.3MPa、2.6MPa、2.9MPa、3.1MPa、3.5MPa、3.8MPa、4.2MPa、4.7MPa、5.0MPa;下限独立地选自0.02MPa、0.05MPa、0.1MPa、0.3MPa、0.7MPa、1.1MPa、1.5MPa、1.8MPa、2.2MPa、2.6MPa、3.1MPa、3.6MPa、4.0MPa、4.5MPa、4.8MPa。

[0029] 可选地,所述反应温度的上限独立地选自55℃、65℃、75℃、85℃、95℃、110℃、125℃、140℃、155℃、170℃、180℃、190℃、200℃;下限独立地选自50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、105℃、120℃、135℃、150℃、165℃、175℃、185℃、195℃。

[0030] 可选地,所述反应时间的上限独立地选自1h、2h、3h、6h、8h、10h;下限独立地选自0.5h、1.5h、2.5h、5h、7h、9h。

[0031] 可选地,所述反应后还包括分离步骤;

[0032] 所述分离至少包括:反应结束后,加入有机溶剂,过滤,除去有机溶剂,干燥,即可得到双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0033] 本发明提供的催化5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚的方法,该方法以硝酸盐和钒物种为催化剂,添加少量有机添加剂,在非活性气体气氛下使5-羟甲基糠醛

脱水为双-(5-甲酰基糠基)醚,反应条件温和,不使用有机溶剂,催化剂用量少且易分离,产物收率高,该制备方法操作简便、绿色经济、环境友好。

[0034] 本发明的方法如式1所示:



[0036] 优选地,在氮气氛围中,氮气压力为0.02-5.0MPa,在催化剂和有机添加剂的作用下,50-200℃,反应0.5-10h,分离产物,得到双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0037] 可选地,将5-羟甲基糠醛、催化剂和有机添加剂加入反应釜中,混合,升温至50-200℃,非活性气体压力为0.02-5.0MPa,反应时间为0.5-10h,5-羟甲基糠醛脱水为双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0038] 可选地,所述得到双-(5-甲酰基糠基)醚之后,还包括分离所述双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0039] 可选地,分离所述双-(5-甲酰基糠基)醚包括步骤:反应结束后,加入有机溶剂溶解反应后的混合物,过滤除去所述催化剂,旋蒸除去溶剂,干燥得固体,即双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0040] 具体地,按照本发明提供的方法,所述醚化产物的分离方法为,反应结束后,水冷混合物,加入乙腈溶解反应后的混合物,过滤除去所述催化剂,旋蒸除去溶剂,再加入乙酸乙酯后真空抽滤,所得滤液旋蒸除去溶剂,干燥得白色固体。

[0041] 按照本发明提供的路线,在氮气氛围下,5-羟甲基糠醛在催化剂和有机添加剂的作用下实现脱羟基、脱氢,即分子间脱水生成双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0042] 本申请中制备双-(5-甲酰基糠基)醚的方法中,使用有机添加剂可以催化反应的进行,也可以将有机添加剂当作催化体系的一部分。

[0043] 本申请能产生的有益效果包括:

[0044] 1) 本发明首次实现了在无溶剂条件下催化5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚;

[0045] 2) 本发明催化剂体系活性高,产物选择性好,用量少,廉价易得,环保经济;

[0046] 3) 本发明反应条件温和,催化剂用量少,且反应后易与反应体系分离,经过分离和纯化的产品质量高,分离产物经过气相色谱-质谱和核磁共振谱仪等测试分析,并和标准样品的保留时间进行比对,纯度达到99%以上。

具体实施方式

[0047] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0048] 本申请提供的催化5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚的方法,以硝酸盐和钒物种为催化剂,添加少量有机添加剂,在氮气氛围下使5-羟甲基糠醛脱水,分离产物得到双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0049] 本申请中醚化产物的分离方法为,反应结束后,水冷混合物至室温,加入乙腈溶解反应后的混合物,过滤除去所述催化剂,旋蒸除去溶剂,再加入乙酸乙酯后真空抽滤,所得

滤液旋蒸除去溶剂,干燥得固体。

[0050] 具体操作时,将有机添加剂、硝酸盐和钒物种与5-羟甲基糠醛放入反应釜中,升温至50-200℃,氮气压力为0.02-5.0MPa,反应时间为0.5-10h,5-羟甲基糠醛脱水为双-(5-甲酰基糠基)醚。

[0051] 本申请中的非活性气体压力优选0.05-3.0MPa,最优选为0.1-1.0MPa;反应温度优选为60-150℃,最优选为70-100℃;反应时间优选为1-5h,最优选为1-3h。

[0052] 本发明提供了的催化5-羟甲基糠醛脱水制备双-(5-甲酰基糠基)醚的方法,该方法在氮气氛围中,以硝酸盐和钒物种为催化剂,添加少量有机添加剂,使5-羟甲基糠醛脱水生成双-(5-甲酰基糠基)醚。该方法制得的双-(5-甲酰基糠基)醚产品纯度高,不添加有机溶剂,绿色环保。

[0053] 本申请的实施例中转化率、选择性、分离率的计算如下(下述中的量为物质的量):

5-羟甲基糠醛转化率(C mol%)

$$[0054] \quad = \frac{5\text{-羟甲基糠醛投料量}-5\text{-羟甲基糠醛检测量}}{5\text{-羟甲基糠醛投料量}} \times 100\%$$

双-(5-甲酰基糠基)醚GC收率(C mol%)

$$[0055] \quad = \frac{\text{双-(5-甲酰基糠基)醚GC检测量}}{5\text{-羟甲基糠醛投料量}} \times 100\%$$

双-(5-甲酰基糠基)醚分离收率(C mol%)

$$[0056] \quad = \frac{\text{双-(5-甲酰基糠基)醚分离回收量}}{5\text{-羟甲基糠醛投料量}} \times 100\%$$

[0057] 本申请中的气相色谱仪为Agilent 7890A。

[0058] 实施例1:

[0059] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,0.01mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,0.01mmol VOSO_4 ,3mmol 草酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.1MPa氮气,升温至80℃,在该温度下反应0.5h。反应结束后,将反应后的混合物水冷至室温,加入乙腈溶解固体,然后过滤除去催化剂。加入内标均三甲苯,取样并进行气相色谱分析。经旋蒸除去乙腈,加入乙酸乙酯后真空抽滤,旋蒸除去乙酸乙酯,真空干燥得固体,气相色谱(GC)纯度达到99%以上。

[0060] 分别计算5-羟甲基糠醛的转化率、双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率及双-(5-甲酰基糠基)醚的分离收率。5-羟甲基糠醛的转化率为95%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为92%,双-(5-甲酰基糠基)醚的分离收率为91%。

[0061] 实施例2

[0062] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,0.05mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,0.06mmol NaVO_3 ,2mmol 酒石酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入5.0Mpa氮气,升温至50℃,在该温度下反应1h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为75%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为72%,分离收率为71%。

[0063] 实施例3

[0064] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,0.1mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,0.1mmol VOPO_4 ,1mmol 乙酰丙酮加入

到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入3.0MPa氮气,升温至60℃,在该温度下反应1.5h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为50%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为48%,分离收率为47%。

[0065] 实施例4

[0066] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,0.3mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$,0.2mmol $\text{VO}(\text{OEt})_3$,0.8mmol 草酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.02MPa氮气,升温至200℃,在该温度下反应2h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为86%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为83%,分离收率为82%。

[0067] 实施例5

[0068] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,0.5mmol NaNO_3 ,0.4mmol $\text{VO}(\text{acac})_2$,0.5mmol 酒石酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入1.0MPa氮气,升温至70℃,在该温度下反应2.5h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为73%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为70%,分离收率为69%。

[0069] 实施例6

[0070] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,0.8mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,0.7mmol VOCl_3 ,0.1mmol 乙酰丙酮加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.8MPa氮气,升温至80℃,在该温度下反应3h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为48%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为45%,分离收率为44%。

[0071] 实施例7

[0072] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,1mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$,1.1mmol VOSO_4 ,1.7mmol 草酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.05MPa氮气,升温至150℃,在该温度下反应5h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为88%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为85%,分离收率为84%。

[0073] 实施例8

[0074] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,2mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,1.8mmol NaVO_3 ,2.5mmol 酒石酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.5MPa氮气,升温至90℃,在该温度下反应7h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为80%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为77%,分离收率为76%。

[0075] 实施例9

[0076] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,3mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$,3.2mmol VOPO_4 ,1.2mmol 乙酰丙酮加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.1MPa氮气,升温至100℃,在该温度下反应9h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为55%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为52%,分离收率为51%。

[0077] 实施例10

[0078] 将10mmol 5-羟甲基糠醛,4mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$,4mmol $\text{VO}(\text{OEt})_3$,2.8mmol 草酸加入到50mL反应釜中,关釜,用氮气置换釜内空气7次,充入0.2MPa氮气,升温至100℃,在该温度下反应10h。反应结束后,按照实施例1所述方法,冷却并取样分析,5-羟甲基糠醛的转化率为93%,双-(5-甲酰基糠基)醚的GC收率为90%,分离收率为89%。

[0079] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申

请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。