



(21) 申请号 202111617293.4

(22) 申请日 2021.12.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114478570 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(73) 专利权人 湖北澳格森化工有限公司

地址 448200 湖北省荆门市沙洋经济开发
区工业园二路

(72) 发明人 周调杨

(74) 专利代理机构 武汉惠创知识产权代理事务
所(普通合伙) 42243

专利代理师 童思明

(51) Int. Cl.

C07D 497/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108610324 A, 2018.10.02

CN 110156811 A, 2019.08.23

CN 110386916 A, 2019.10.29

CN 111285884 A, 2020.06.16

CN 112592353 A, 2021.04.02

CN 112694484 A, 2021.04.23

US 6180799 B1, 2001.01.30

审查员 王馨悦

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种季戊四醇硫酸酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种季戊四醇硫酸酯的制备方法,属于有机合成技术领域。该方法包括:于溶剂中,季戊四醇和三氧化硫路易斯碱络合物在惰性气体保护下进行磺化反应,磺化反应完成后加入脱水剂进行关环反应,关环反应完成后经后处理得到季戊四醇硫酸酯;所述季戊四醇、三氧化硫路易斯碱络合物和脱水剂的摩尔比为1:0.4-0.6:2-5,磺化反应的温度为0-35℃,关环反应的温度为65-80℃。在本方法中,通过“一锅法”即可制备获得产品,工艺步骤简单,反应条件更加温和,原料成本大幅降低,且保障了季戊四醇硫酸酯的产品纯度,是一种更适用于工业化生产的制备方法。

1. 一种季戊四醇硫酸酯的制备方法,其特征在于,所述方法包括:于溶剂中,季戊四醇和三氧化硫路易斯碱络合物在惰性气体保护下进行磺化反应,磺化反应完成后加入脱水剂进行关环反应,关环反应完成后经后处理得到季戊四醇硫酸酯;所述季戊四醇、三氧化硫路易斯碱络合物和脱水剂的摩尔比为1:0.4-0.6:2-5,磺化反应的温度为0-35℃,关环反应的温度为65-80℃;

所述三氧化硫路易斯碱络合物选自三氧化硫吡啶络合物、三氧化硫N,N-二甲基甲酰胺络合物、三氧化硫三甲胺络合物或三氧化硫三乙胺络合物;

所述溶剂不含水或者经由无水化处理使用,无水化处理包括蒸馏、加入干燥剂、分子筛干燥后过滤或其组合;

所述脱水剂选自无水硫酸镁、无水氯化钙、氯化锌、硅胶、五氧化二磷和二环己基碳二亚胺中的一种或多种;

季戊四醇硫酸酯的结构式如下所示:



2. 根据权利要求1所述的季戊四醇硫酸酯的制备方法,其特征在于,所述后处理过程包括:将反应液冷却至室温后过滤,减压蒸馏脱溶剂,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,浓缩和干燥,即可得到粉末状的季戊四醇硫酸酯。

3. 根据权利要求1所述的季戊四醇硫酸酯的制备方法,其特征在于,所述溶剂选自二氯乙烷、二氧六环、甲苯和正己烷中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的季戊四醇硫酸酯的制备方法,其特征在于,磺化反应的时间为2-4小时。

5. 根据权利要求1所述的季戊四醇硫酸酯的制备方法,其特征在于,关环反应的时间为4-6小时。

6. 根据权利要求1所述的季戊四醇硫酸酯的制备方法,其特征在于,所述方法包括:于溶剂中,季戊四醇和三氧化硫路易斯碱络合物在惰性气体保护下进行磺化反应,磺化反应完成后加入脱水剂进行关环反应,关环反应完成后将反应液冷却至室温后过滤,减压蒸馏脱溶剂,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,浓缩和干燥,即可得到粉末状的季戊四醇硫酸酯;所述季戊四醇、三氧化硫路易斯碱络合物和脱水剂的摩尔比为1:0.4-0.6:2-5;磺化反应的温度为0-35℃,磺化反应的时间为2-4小时;关环反应的温度为65-80℃,关环反应的时间为4-6小时;所述三氧化硫路易斯碱络合物选自三氧化硫吡啶络合物、三氧化硫N,N-二甲基甲酰胺络合物、三氧化硫三甲胺络合物或三氧化硫三乙胺络合物,所述溶剂选自二氯乙烷、二氧六环、甲苯和正己烷中的一种或多种,所述脱水剂选自无水硫酸镁、无水氯化钙、氯化锌、硅胶、五氧化二磷和二环己基碳二亚胺中的一种或多种。

一种季戊四醇硫酸酯的制备方法

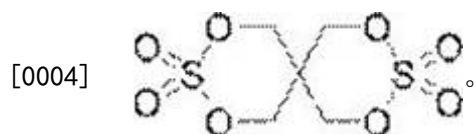
技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成技术领域,具体涉及一种季戊四醇硫酸酯的制备方法。

背景技术

[0002] 电解液添加剂是指为改善电解液的电化学性能和提高阴极沉积质量而加入电解液中的少量添加物。电解液添加剂是一些天然或人工合成的有机或无机化合物,一般不参加电解过程的电极反应,但可以改善电解质体系的电化学性能,影响离子的放电条件,使电解过程处于更佳的状态。电解液添加剂用量一般很小,但却是电解质体系不可缺少的部分。

[0003] 季戊四醇硫酸酯的化合物包含硫酸酯基团,其结构式如下所示:



[0005] 季戊四醇硫酸酯在锂电池充电期间可以更容易地还原和/或分解成自由基和/或离子,因此,自由基和/或离子可以与锂离子结合以在阳极上形成合适的固体电解质界面膜,改善锂离子的嵌入/脱嵌的可逆性,从而导致放电容量的增加和制造的电池的寿命特性的改善,是一种具有较高商业价值的锂电池电解液添加剂。

[0006] 目前公开报道的季戊四醇硫酸酯的制备方法大部分是先以二醇类化合物和二氯亚砷反应得到对应的环状亚硫酸酯,再进一步氧化得到环状硫酸酯。如申请号为CN 201811501930.X的专利公开了一种季戊四醇硫酸酯的制备方法,包括以下步骤:将季戊四醇亚硫酸酯、第二有机溶剂、催化剂、氧化剂混合投入反应器中,所述的第二有机溶剂与目标产物季戊四醇硫酸酯不相容,所述的催化剂采用钛硅分子筛,所述的氧化剂为过氧化氢,常温搅拌反应2-6小时,反应结束后将反应液进行抽滤,滤渣加入第三溶剂后加热搅拌4-6小时,抽滤,得到粗品溶液,粗品溶液经洗涤、结晶后得季戊四醇硫酸酯成品。季戊四醇亚硫酸酯的制备方法为:季戊四醇在第一有机溶剂中,滴加氯化亚砷同时通入氮气,氯化亚砷滴加完成后,控制温度在60-90℃反应12-16小时,反应完成后经后处理得到产品。

[0007] 这种方法普遍存在的问题是由于反应过程中使用二氯亚砷,引入的氯离子难以除去而影响产物品质,且二氯化砷对人体危害比较大,安全性差,产生的盐酸对设备具有腐蚀性,此外,氧化体系使用较多的是 $\text{NaIO}_4\text{-RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体系,需要使用含稀有金属铷、钛的催化剂以及氧化剂 NaIO_4 ,成本过高,不利于实现大规模的工业生产。

[0008] 申请号为CN201910607304.7的专利公开了一种用硫酸二甲酯在催化剂作用下与季戊四醇一步法合成季戊四醇双环硫酸酯的制备方法,本发明以季戊四醇和硫酸二甲酯为原料,在氮气保护下将溶剂、硫酸二甲酯和催化剂升温到60-65℃充分溶解,在70℃回流下分批次加入季戊四醇开始反应,反应继续升温到150℃冷凝回流分离反应物甲醇,获得季戊四醇双环硫酸酯粗品,将反应所得粗品过滤蒸馏并使用溶剂洗涤纯化后真空干燥,即可得到目标产物季戊四醇双环硫酸酯精品。该方法需要在60-150℃下反应10个小时,再在120-150℃保温反应3-6小时,存在反应温度高,反应时间长的问题,另外该工艺还需要加入催化

剂。

[0009] 因此开发一种低成本、高效、且适用于工业生产的季戊四醇硫酸酯的制备方法具有重要的商业价值。

发明内容

[0010] 本发明实施例提供了一种季戊四醇硫酸酯的制备方法,该方法包括:于溶剂中,季戊四醇和三氧化硫路易斯碱络合物在惰性气体(具体可以为氮气)保护下进行磺化反应,磺化反应完成后加入脱水剂进行关环反应,关环反应完成后经后处理得到季戊四醇硫酸酯。其中,季戊四醇、三氧化硫路易斯碱络合物和脱水剂的摩尔比为1:0.4-0.6:2-5,磺化反应的温度为0-35℃,关环反应的温度为65-80℃。

[0011] 其中,本发明实施例中的后处理过程包括:将反应液冷却至室温后过滤,减压蒸馏脱溶剂,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,浓缩和干燥,即可得到粉末状的季戊四醇硫酸酯。

[0012] 其中,本发明实施例中的三氧化硫路易斯碱络合物选自三氧化硫吡啶络合物、三氧化硫N,N-二甲基甲酰胺络合物、三氧化硫三甲胺络合物或三氧化硫三乙胺络合物等;具体可以为三氧化硫吡啶络合物或三氧化硫三甲胺络合物。本专利采用三氧化硫路易斯碱络合物具有如下优点:1、更便于定量反应;2、不会出现磺化不完全的情况;3、可以得到高纯度的产品;4、基本为中性,有利于反应进行。

[0013] 其中,本发明实施例中的溶剂不含水或者经由无水化处理后使用,无水化处理方法包括蒸馏、加入干燥剂、分子筛干燥后过滤或其组合。

[0014] 其中,本发明实施例中的溶剂选自二氯乙烷、二氧六环、甲苯和正己烷等中的一种或多种,具体可以为二氯乙烷。其中,溶剂的用量可以为:季戊四醇与溶剂按照1mol:(1000-2500)mL进行投料。

[0015] 其中,本发明实施例中的脱水剂选自无水硫酸镁、无水氯化钙、氯化锌、硅胶、五氧化二磷和二环己基碳二亚胺等中的一种或多种,具体可以为无水硫酸镁、氯化锌或二环己基碳二亚胺。

[0016] 其中,本发明实施例中的磺化反应的时间为2-4小时。

[0017] 其中,本发明实施例中的关环反应的时间为4-6小时。

[0018] 具体地,本发明实施例中的季戊四醇硫酸酯的制备方法包括:于溶剂中,季戊四醇和三氧化硫路易斯碱络合物在惰性气体保护下进行磺化反应,磺化反应完成后加入脱水剂进行关环反应,关环反应完成后将反应液冷却至室温后过滤,减压蒸馏脱溶剂,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,浓缩和干燥,即可得到粉末状的季戊四醇硫酸酯。其中,季戊四醇、三氧化硫路易斯碱络合物和脱水剂的摩尔比为1:0.4-0.6:2-5。其中,磺化反应的温度为0-35℃,磺化反应的时间为2-4小时。其中,关环反应的温度为65-80℃,关环反应的时间为4-6小时。其中,三氧化硫路易斯碱络合物选自三氧化硫吡啶络合物、三氧化硫N,N-二甲基甲酰胺络合物、三氧化硫三甲胺络合物或三氧化硫三乙胺络合物等,溶剂选自二氯乙烷、二氧六环、甲苯和正己烷等中的一种或多种,脱水剂选自无水硫酸镁、无水氯化钙、氯化锌、硅胶、五氧化二磷和二环己基碳二亚胺等中的一种或多种。

[0019] 本发明提供的季戊四醇硫酸酯制备方法,采用“一锅法”即可制备获得,相对于现

有技术中先关环、再氧化的制备方法,工艺简化,同时,反应原料均为基础大宗化学品,相对于现有技术中有盐酸产生的磺化反应过程,避免了氯离子的引入和盐酸生成对设备的腐蚀性,反应条件更加温和(反应温度分别为室温和65-80℃且反应时间短),是一种低成本、高效、且适用于工业生产的季戊四醇硫酸酯的制备方法,由其获得的季戊四醇硫酸酯产品纯度更高(达到99.5%),更能够满足其作为锂电池电解液添加剂对产品品质的要求。

附图说明

[0020] 为了进一步说明产品的纯度和结构鉴定情况,特给出如下附图:

[0021] 图1为本发明制备的季戊四醇硫酸酯的质谱图;

[0022] 图2为本发明制备的季戊四醇硫酸酯的核磁图;

[0023] 图3为实施例1制备的季戊四醇硫酸酯的液相色谱图;

[0024] 图4为实施例2制备的季戊四醇硫酸酯的液相色谱图;

[0025] 图5为实施例3制备的季戊四醇硫酸酯的液相色谱图;

[0026] 图6为实施例4制备的季戊四醇硫酸酯的液相色谱图。

具体实施方式

[0027] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0028] 实施例1:

[0029] 向500mL三口瓶中,投入13.6g季戊四醇,8.0g三氧化硫吡啶络合物,250mL蒸馏除水的二氯乙烷,充分搅拌混合后,通入氮气,室温下反应4h,液相监测季戊四醇原料基本无剩余,向三口瓶中加入60g无水硫酸镁,升温至80℃反应4h,将反应液冷却至室温后过滤,滤液减压蒸馏,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,目标极性的洗脱液浓缩,干燥,即可得到20.4g白色粉末状的季戊四醇硫酸酯,收率78%,液相色谱法测定纯度99.57%,经质谱和核磁共振的氢谱鉴定,确定为目标季戊四醇硫酸酯化合物。产品的液相色谱图数据如表1所示:

[0030] 表1

[0031]

检测器A Ch1 254nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area%	Mark	分离度(USP)
1	3.447	279	31	0.00223	M	--
2	3.758	135	22	0.00108	M	1.369
3	3.991	223	36	0.00179	V M	1.324
4	4.883	1087	176	0.00871	M	4.988
5	5.309	121	21	0.00097	M	2.442
6	5.754	267	33	0.00214	M	2.163
7	6.112	93	15	0.00074	M	1.635
8	6.450	160	24	0.00128	M	1.753
9	6.653	282	31	0.00226	M	0.973
10	7.172	12428772	1458507	99.56578		2.247
11	9.073	1159	68	0.00929	M	5.647
12	11.308	1053	91	0.00843	M	5.838
13	13.991	269	20	0.00215	M	7.587
14	15.062	1887	103	0.01512	V	2.482
15	17.428	721	43	0.00578	M	5.054
16	20.568	1779	69	0.01425	M	6.024
17	21.231	1169	51	0.00936	V M	1.230
18	25.594	17737	621	0.14209	S	7.103
19	29.042	3017	77	0.02417	M	4.132
20	30.308	8787	276	0.07039	S	1.432
21	33.017	8401	241	0.06730	S	3.098
22	37.048	5579	143	0.04470	M	4.589
总计		12482975	1460701	100.00000		

[0032] 实施例2:

[0033] 向500mL三口瓶中,投入13.6g季戊四醇,9.5g三氧化硫吡啶络合物,250mL加入分子筛除水后的二氯乙烷,充分搅拌混合后,通入氮气,室温下反应2h,液相监测季戊四醇原料基本无剩余,向三口瓶中加入27g二环己基碳二亚胺,升温至65℃反应6h,将反应液冷却至室温后过滤,滤液减压蒸馏,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,目标极性的洗脱液浓缩,干燥,即可得到18.2g白色粉末状的季戊四醇硫酸酯,收率70%,液相色谱法测定纯度99.45%,经质谱和核磁共振的氢谱鉴定,确定为目标的季戊四醇硫酸酯化合物。产品的液相色谱图数据如表2所示:

[0034] 表2

[0035]

检测器A Ch1 254nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area%	Mark	分离度(USP)
1	3.471	653	82	0.00438	M	--
2	3.740	3102	589	0.02080	M	1.436
3	3.989	647	128	0.00434	M	1.645
4	4.289	223	32	0.00150	M	1.719
5	4.710	149	24	0.00100	M	2.256
6	4.873	306	60	0.00205	M	1.005
7	5.701	1160	126	0.00778		4.150
8	6.299	448	48	0.00300	M	2.493
9	6.680	3662	277	0.02457	M	1.362
10	7.159	14826555	1671667	99.45261	M	1.681
11	8.358	4064	439	0.02726		4.832
12	9.046	5145	381	0.03451	M	2.290
13	11.263	16410	1018	0.11008	M	6.128
14	12.496	666	37	0.00447	M	3.212
15	13.066	785	67	0.00527	M	1.593
16	13.999	2679	117	0.01797		2.094
17	14.954	670	30	0.00450	M	1.757
18	15.584	982	51	0.00659	M	1.388
19	17.337	3183	143	0.02135	M	3.782
20	19.025	2816	107	0.01889	M	2.908
21	20.500	2128	94	0.01427	M	2.430
22	25.508	2366	95	0.01587		7.770
23	28.159	5725	194	0.03840		3.417
24	28.946	6837	199	0.04586	V	0.877
25	30.132	2072	76	0.01390	M	1.412
26	32.877	10031	275	0.06729	S	3.201
27	35.032	1229	38	0.00824	M	2.386
28	36.931	1444	42	0.00968	M	2.378
29	38.984	2023	53	0.01357	M	2.544
总计		14908161	1676489	100.00000		

[0036] 实施例3:

[0037] 向500mL三口瓶中,投入13.6g季戊四醇,7.0g三氧化硫三甲胺络合物,100mL无水硫酸镁干燥后的二氯乙烷,充分搅拌混合后,通入氮气,室温下反应2.5h,液相监测季戊四醇原料基本无剩余,向三口瓶中加入36g无水硫酸镁,升温至80℃反应4h,将反应液冷却至

室温后过滤,滤液减压蒸馏,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,目标极性的洗脱液浓缩,干燥,即可得到19.5g白色粉末状的季戊四醇硫酸酯,收率75%,液相色谱法测定纯度99.76%,经质谱和核磁共振的氢谱鉴定,确定为目标季戊四醇硫酸酯化合物。产品的液相色谱图数据如表3所示:

[0038] 表3

检测器A Ch1 254nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area%	Mark	分离度(USP)
1	3.484	1761	267	0.01502	M	--
2	3.983	226	40	0.00193	M	2.781
3	4.691	60	12	0.00052	M	4.452
4	4.866	1639	254	0.01398		1.087
5	5.251	112	20	0.00095	M	2.265
6	6.401	181	22	0.00155	M	6.372
7	6.653	480	56	0.00410	V M	1.162
8	7.142	11690011	1343029	99.76122	M	2.077
9	9.034	663	39	0.00565	M	6.368
10	14.910	1420	80	0.01212	M	14.728
11	20.410	1359	59	0.01160	M	10.939
12	21.163	1332	53	0.01136	V M	1.243
13	25.481	3533	112	0.03015	M	6.051
14	28.850	3014	92	0.02572	M	4.278
15	30.049	2478	77	0.02115	M	1.617
16	32.724	4106	92	0.03504	M	3.242
17	36.877	5618	123	0.04794	M	4.260
总计		11717991	1344427	100.00000		

[0040] 实施例4:

[0041] 向500mL三口瓶中,投入13.6g季戊四醇,7.0g三氧化硫三甲胺络合物,,200mL蒸馏除水后的二氯乙烷,充分搅拌混合后,通入氮气,室温下反应2h,液相监测季戊四醇原料基本无剩余,向三口瓶中加入27g氯化锌,升温至75℃反应5h,将反应液冷却至室温后过滤,滤液减压蒸馏,将固体物用石油醚过硅胶柱分离,目标极性的洗脱液浓缩,干燥,即可得到20.0g白色粉末状的季戊四醇硫酸酯,收率77%,液相色谱法测定纯度99.52%,经质谱和核磁共振的氢谱鉴定,确定为目标季戊四醇硫酸酯化合物。产品的液相色谱图数据如表4所示:

[0042] 表4

PDA Ch1 254nm						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area%	Mark	分离度(USP)
1	4.790	1087	172	0.008		--
2	6.624	3589	272	0.025		6.927
3	7.048	14282590	1719285	99.529	M	1.469
4	8.231	10578	1121	0.074		4.760
5	8.911	3930	295	0.027		2.194
6	11.090	17346	1197	0.121		5.875
7	12.890	1195	78	0.008	M	4.440
8	13.849	1927	83	0.013	M	1.845
9	14.771	2355	124	0.016	M	1.645
10	17.098	3314	159	0.023	M	4.453
11	18.679	2069	81	0.014	M	2.644
12	20.210	984	35	0.007	M	2.108
13	25.286	1388	53	0.010	M	6.563
14	27.786	4609	151	0.032	M	2.941
15	28.610	4910	143	0.034	V M	0.849
16	29.855	1443	53	0.010	M	1.443
17	32.554	6836	184	0.048	M	3.186
总计		14350150	1723486	100.000		

[0044] 通过上述实施过程,可以看出,本发明提供季戊四醇硫酸酯的制备方法,合成步骤简单,所采用的原料均为基础大宗化学品,且在原料的选择上避免了氯离子的引入和盐酸生成对设备的腐蚀性成本较低,相对于现有技术需要使用含稀有金属铷、钽的催化剂及氧化剂 NaIO₄等,成本大幅度降低,反应条件温和,同时,保障了季戊四醇硫酸酯的产品纯度,是一种更适用于产业化生产的制备方法。

[0045] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技

术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

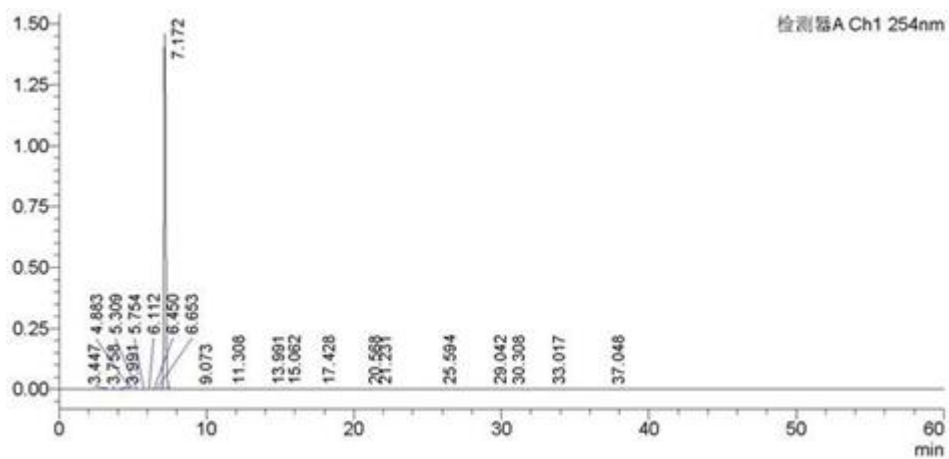


图3

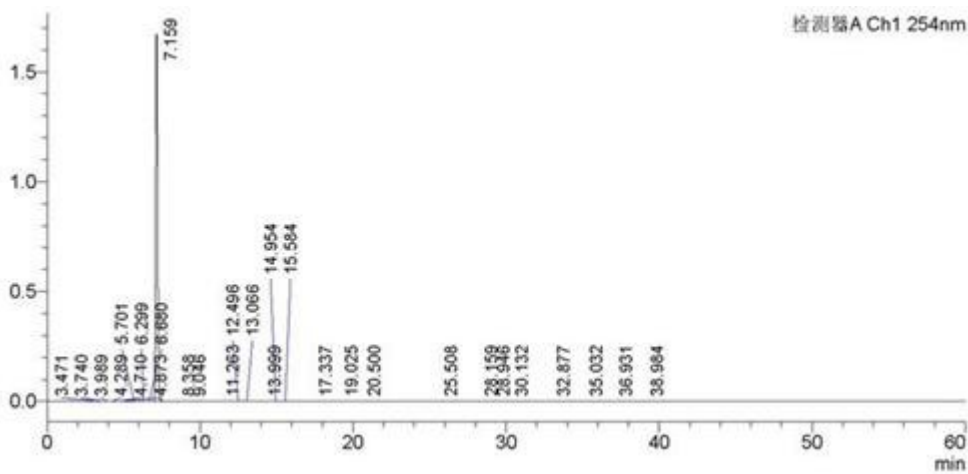


图4

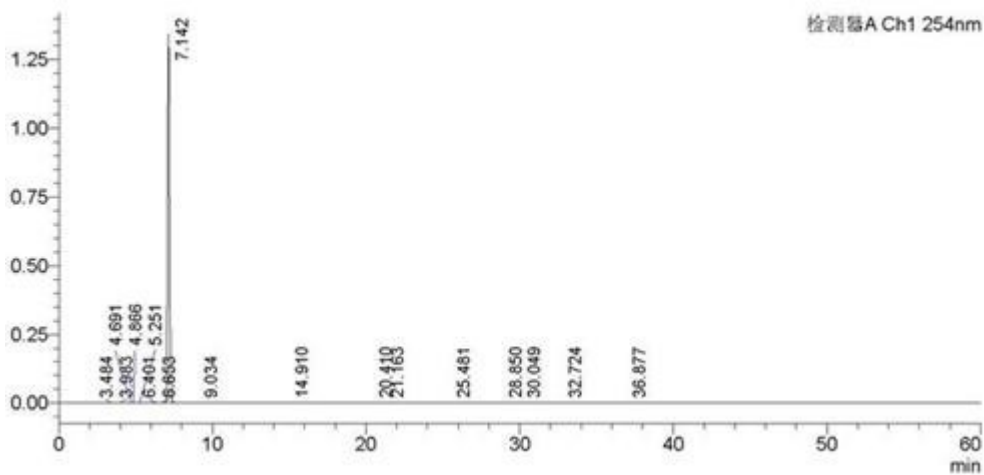


图5

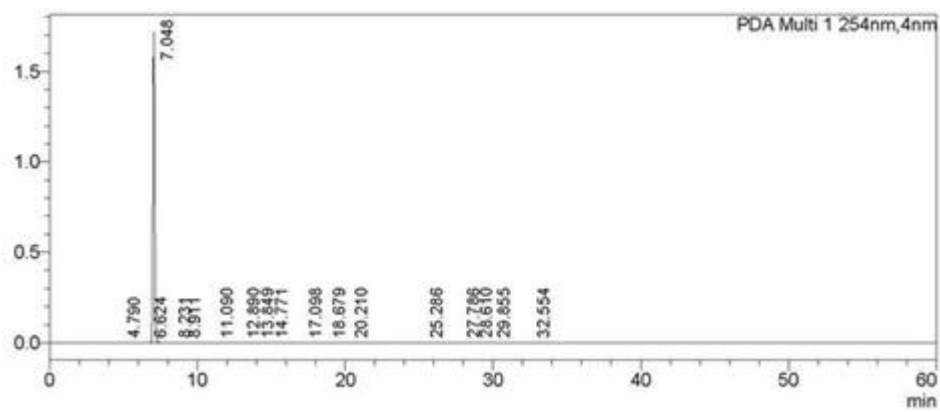


图6