



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115232103 B

(45) 授权公告日 2023.09.29

(21) 申请号 202210928312.3

(56) 对比文件

(22) 申请日 2022.08.03

CN 110386916 A, 2019.10.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 111892616 A, 2020.11.06

申请公布号 CN 115232103 A

EP 2851362 A1, 2015.03.25

(43) 申请公布日 2022.10.25

JP 2000351783 A, 2000.12.19

(73) 专利权人 四平市精细化学品有限公司

审查员 石继仙

地址 136001 吉林省四平市铁东区陵园路
515号

(72) 发明人 薛李冰 刘长宝 李永生 纪红岩
李智 陈增权 罗冬琦

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

专利代理人 李伟

(51) Int.Cl.

C07D 327/10 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种环状硫酸酯的制备方法

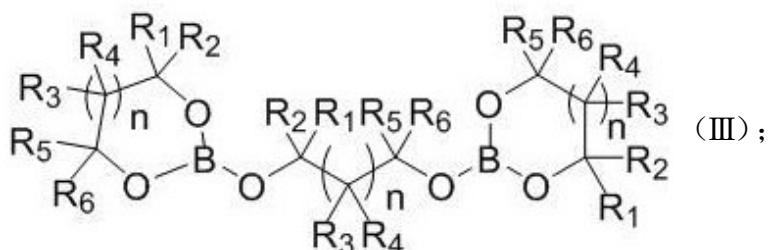
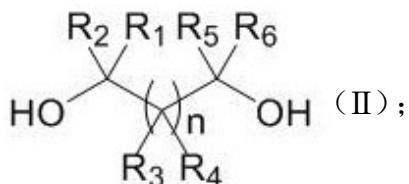
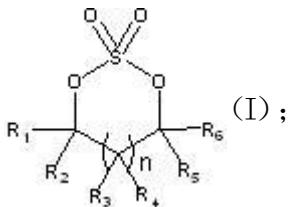
(57) 摘要

本发明提供了一种如式(I)所示的环状硫酸酯的制备方法，包括以下步骤：A) 将如式(II)所示的化合物和硼酸在有机溶剂中反应，得到如式(III)所示的中间体；B) 将所述中间体与磺酰化合物反应，得到如式(I)所示的环状硫酸酯。本发明利用大宗廉价的硼酸为原料，经与二醇化合物硼酸酯化，进一步与磺酰化合物复分解反应，得到环状硫酸酯类化合物，开发了一种制备环状硫酸酯的新工艺；该制备方法无需贵金属催化，无含盐废水产生，更加安全环保，且产物的质量高。

1. 一种如式(I)所示的环状硫酸酯的制备方法,包括以下步骤:

A) 将如式(II)所示的化合物和硼酸在有机溶剂中反应,得到如式(III)所示的中间体;

B) 将所述中间体与磺酰化合物反应,得到如式(I)所示的环状硫酸酯;



其中,R₁~R₆各自独立的选自氢、甲基或乙基;

n选自0或1,当n等于0时,所述环状硫酸酯为五元环,当n等于1时,所述的环状硫酸酯为六元环;

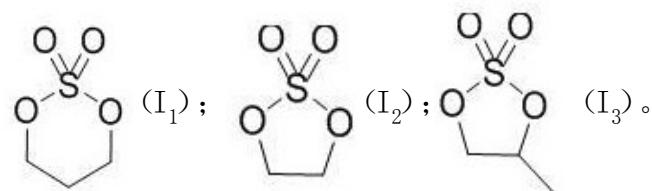
步骤A)中,所述反应的温度为50~150℃,所述反应的时间为30min~48h;

步骤A)中,所述有机溶剂选自甲苯、二甲苯、氯苯、环戊基甲醚、二氯乙烷、环己烷、正己烷和邻二氯苯中的一种或多种;

步骤A)中,所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.0~2.0):1,所述有机溶剂和所述硼酸的质量比为(1~20):1;

所述磺酰化合物选自氯化砜、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯;所述磺酰化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.0~2.0):1;

所述环状硫酸酯如式(I₁)、式(I₂)或式(I₃)所示:



2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤A)中,所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.3~1.8):1,所述有机溶剂和所述硼酸的质量比为(2~18):1。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤B)中,所述反应的温度为-10~150℃,所述反应的时间为1~48h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述磺酰化合物和所述硼酸的摩尔比

为(1.3~1.8):1。

一种环状硫酸酯的制备方法

技术领域

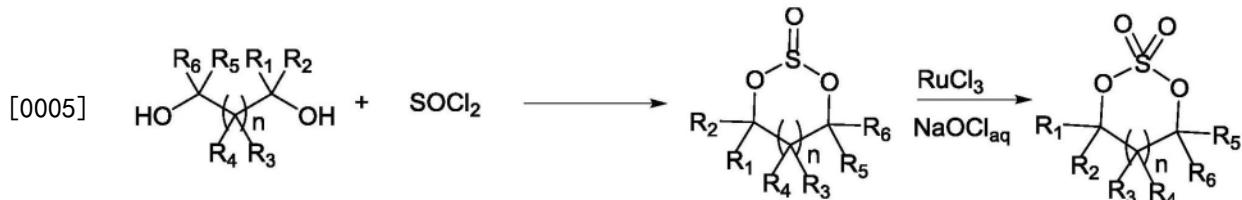
[0001] 本发明涉及有机合成技术领域,尤其涉及一种环状硫酸酯的制备方法。

背景技术

[0002] 环状硫酸酯类材料早就为人所知,且它在有机合成中一直受到极大的关注。近年来,有大量文献介绍具有这种类似结构的物质作为医药和表面活性剂的中间体,具有广阔的应用前景。近年来,环状硫酸酯类材料逐渐作为锂离子电池电解液添加剂使用,能够有效抑制电极表面的副反应。

[0003] 目前该类化合物的主要合成路线如下:

[0004] 1) 路线一:



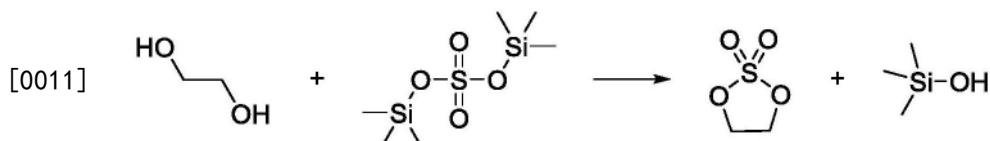
[0006] 上述路线需两步反应,首先使用二醇化合物和氯化亚砜反应得到亚硫酸酯,进一步在贵金属三氯化钌催化下,采用次氯酸钠氧化得到目标物。该路线的主要问题在于:(1) 使用氯化亚砜会产生大量的腐蚀性气体氯化氢;(2) 第二步氧化反应需使用三氯化钌作为催化剂,该催化剂价格昂贵,且不易回收套用,同时使用次氯酸钠作为氧化剂,反应放热剧烈,不易控制,能耗较高。另外使用次氯酸钠作为氧化剂产生较大量的含盐废水,增大了废水处理成本。

[0007] 2) 路线二:



[0009] 该路线由公开号为CN108658928的中国专利公开,其具体公开了一种以三氧化硫和环氧乙烷为原料进行制备环状的硫酸乙烯酯,该方法使用了危险性极高的环氧乙烷和强腐蚀性的三氧化硫为原料,反应条件苛刻,工艺装备的难度极大。

[0010] 3) 路线三:



[0012] 该路线由公开号为CN110590735的中国专利公开,其具体公开了一种以乙二醇和双(三甲基硅)硫酸酯为原料合成硫酸乙烯酯,收率77%。该方法使用的原料双(三甲基硅)硫酸酯制备困难,不易得到。

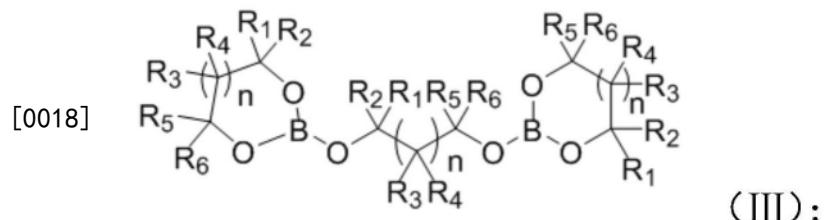
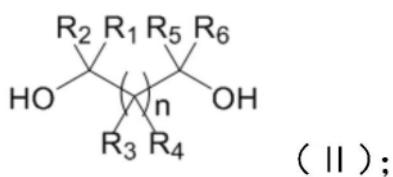
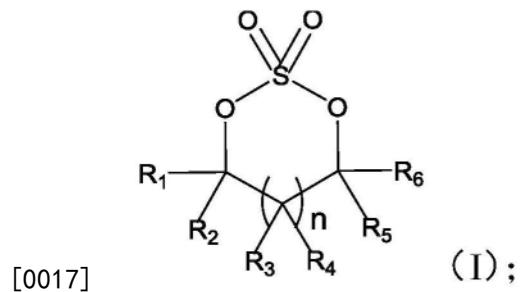
发明内容

[0013] 本发明解决的技术问题在于提供一种环状硫酸酯的制备方法,该方法无需贵金属催化、无含盐废水产生,且制备的环状硫酸酯的质量高。

[0014] 有鉴于此,本申请提供了一种如式(I)所示的环状硫酸酯的制备方法,包括以下步骤:

[0015] A) 将如式(II)所示的化合物和硼酸在有机溶剂中反应,得到如式(III)所示的中间体;

[0016] B) 将所述中间体与磺酰化合物反应,得到如式(I)所示的环状硫酸酯;



[0019] 其中,R₁~R₆各自独立的选自氢、甲基或乙基;

[0020] n选自0或1,当n等于0时,所述环状硫酸酯为五元环,当n等于1时,所述的环状硫酸酯为六元环。

[0021] 优选的,步骤A)中,所述反应的温度为50~150℃,所述反应的时间为30min~48h。

[0022] 优选的,步骤A)中,所述有机溶剂选自甲苯、二甲苯、氯苯、环戊基甲醚、二氯乙烷、环己烷、正己烷和邻二氯苯中的一种或多种。

[0023] 优选的,步骤A)中,所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.0~2.0):1,所述有机溶剂和所述硼酸的质量比为(1~20):1。

[0024] 优选的,步骤A)中,所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.3~1.8):1,所述有机溶剂和所述硼酸的质量比为(2~18):1。

[0025] 优选的,步骤B)中,所述反应的温度为-10~150℃,所述反应的时间为1~48h。

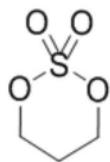
[0026] 优选的,所述磺酰化合物选自氯化砜、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。

[0027] 优选的,所述磺酰化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.0~2.0):1。

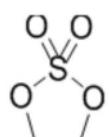
[0028] 优选的,所述磺酰化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.3~1.8):1。

[0029] 优选的，所述环状硫酸酯如式(I₁)、式(I₂)或式(I₃)所示：

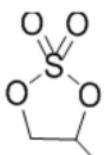
[0030]



(I₁);



(I₂);



(I₃)。

[0031] 本申请提供了一种环状硫酸酯的制备方法，其先将如式(II)所示的化合物和硼酸在有机溶剂中反应，得到如式(III)所示的中间体；将所述中间体与磺酰化合物反应，得到如式(I)所示的环状硫酸酯；本申请利用大宗廉价的硼酸为原料，其与二醇化合物酯化，进一步与磺酰化合物复分解反应，得到了环状硫酸酯类化合物；本申请提供的制备方法无需贵金属催化，无含盐废水产生，更加安全环保；得到的环状硫酸酯的纯度高，色度低(<20Hazen)，水分含量低≤20ppm，酸值低≤10ppm，有效改变了电解液中水分和酸值对电池循环性能和储存稳定性的影响。另外，本发明所提供的反应路线中所涉及原料均为大宗工业品，廉价易得，可大幅降低产物原材料成本。

具体实施方式

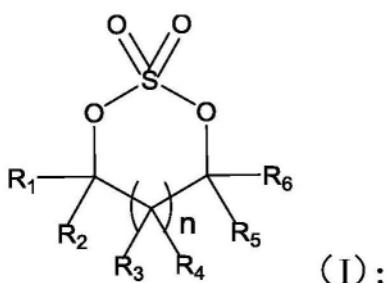
[0032] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

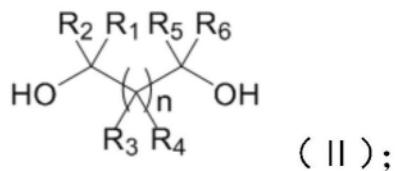
[0033] 针对现有合成环状硫酸酯工艺中酸性气体量大，设备腐蚀严重、废水量大，且盐含量大、反应放热不易控制等问题，本申请利用大宗廉价的硼酸为原料，经与二醇化合物硼酸酯化，进一步与磺酰化合物反应，得到环状硫酸酯类化合物，由此提供了一种全新的环状硫酸酯的制备方法。具体的，本发明实施例公开了一种如式(I)所示的环状硫酸酯的制备方法，包括以下步骤：

[0034] A) 将如式(II)所示的化合物和硼酸在有机溶剂中反应，得到如式(III)所示的中间体；

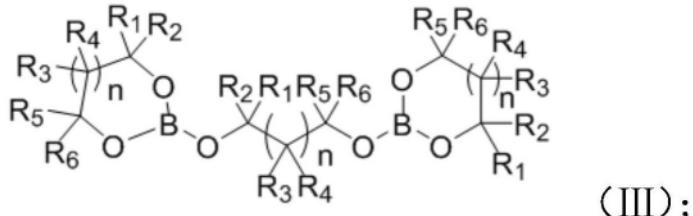
[0035] B) 将所述中间体与磺酰化合物反应，得到如式(I)所示的环状硫酸酯；

[0036]





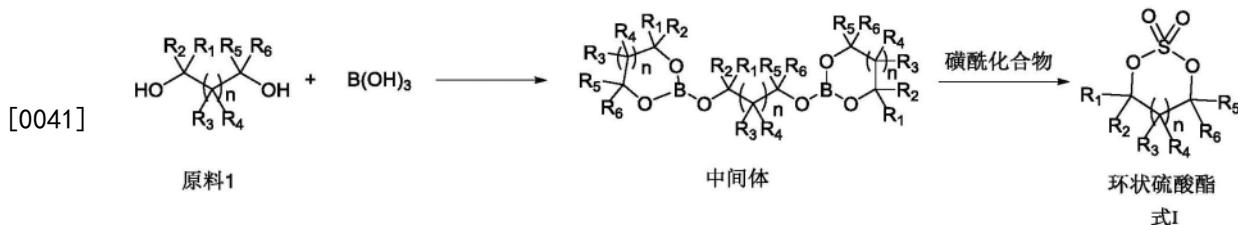
[0037]



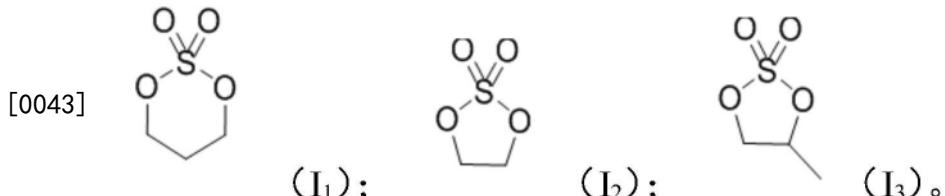
[0038] 其中, $R_1 \sim R_6$ 各自独立的选自氢、甲基或乙基;

[0039] n选自0或1,当n等于0时,所述环状硫酸酯为五元环,当n等于1时,所述的环状硫酸酯为六元环。

[0040] 本申请环状硫酸酯的合成路线具体如下所示：



[0042] 在本申请中,所述环状硫酸酯具体可如式(I₁)、式(I₂)或式(I₃)所示:



[0044] 在环状硫酸酯的制备过程中,本申请首先进行了中间体的制备,即将如式(II)所示的化合物和硼酸在有机溶剂中反应,得到如式(III)所示的中间体。在此过程中,所述反应的温度为50~150℃,所述反应的时间为30min~48h;具体的,所述反应的温度为60~100℃,所述反应的时间为1~24h。所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.0~2.0):1,所述有机溶剂和所述硼酸的质量比为(1~20):1;具体的,所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.3~1.8):1,所述有机溶剂和所述硼酸的质量比为(2~18):1;更具体地,所述化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.4~1.6):1。所述有机溶剂具体选自甲苯、二甲苯、氯苯、环戊基甲醚、二氯乙烷、环己烷、正己烷和邻二氯苯中的一种或多种;更具体地,所述有机溶剂选自环戊基甲醚、氯苯或二氯乙烷。

[0045] 在得到中间体之后，本申请则将其与磺酰化合物反应，以得到环状硫酸酯；在此过程中，所述反应的温度为-10~150℃，所述反应的时间为1~48h；更具体的，所述反应的温度为10~100℃，所述反应的时间为8~20h。所述磺酰化合物选自氯化砜、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。所述磺酰化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.0~2.0):1，具体的，所述磺酰化合物

和所述硼酸的摩尔比为(1.3~1.8):1,更具体地,所述磺酰化合物和所述硼酸的摩尔比为(1.4~1.6):1。

[0046] 本发明提供了一种新型的环状硫酸酯的制备方法,其利用大宗廉价的硼酸为原料,经与二醇化合物硼酸酯化,进一步与磺酰化合物复分解反应,得到环状硫酸酯类化合物,开发了一种制备环状硫酸酯新工艺。

[0047] 本发明提供的环状硫酸酯的制备方法,无需贵金属催化,无含盐废水产生,更加安全环保;所得产物纯度高,色度低(<20Hazen),水分含量低≤20ppm,酸值低≤10ppm,有效改变了电解液中水分和酸值对电池循环性能和储存稳定性的影响。

[0048] 另外,本发明所提供的反应路线中所涉及原料均为大宗工业品,廉价易得,可大幅降低产物原材料成本。

[0049] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的环状硫酸酯的制备方法进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0050] 实施例1I₁化合物的制备

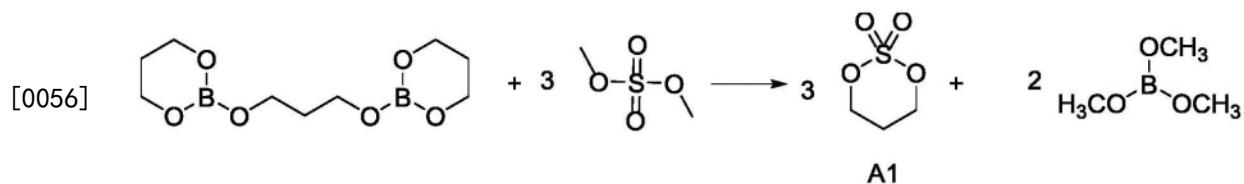
[0051] I₁中间体制备:

[0052] 在氮气氛围(10~15ml/min)及室温(10~20℃)下,向1000mL三口瓶中加入68.5g(0.90mol)1,3-丙二醇,37.1g(0.60mol)硼酸及200g环戊基甲醚,体系为非均相,呈白色悬浊液,控内温80~85℃,体系回流呈白色乳浊液,环戊基甲醚/水从体系中蒸出,保温搅拌至无水蒸出;GC跟踪判断反应终点,约1hrs反应完毕,反应毕体系呈浅黄色澄清。上述制备过程的反应式如下所示:



[0054] I₁化合物的制备:

[0055] 控内温100~106℃,向上述反应液缓慢滴加113.5g(0.90mol)硫酸二甲酯,滴加过程中无放热,体系微沸,通过蒸馏装置分离出副产的硼酸三甲酯;于内温100~106℃保温反应,GC跟踪反应终点,约8.0hrs反应完毕。所得馏分为硼酸三甲酯,可出售或资源化利用。上述反应过程的反应式如下所示:



[0057] 待确认反应完成后,降温至内温50~55℃,向体系中加入10g氧化铝,搅拌30min,降至室温过滤,向滤液中缓慢加入300g正庚烷,体系成白色浑浊状,进一步降温至0~5℃搅拌30min,抽滤得白色固体,进一步通过减压干燥得精品93.2g,收率75.01%,GC纯度99.92%,色度18Hazen,酸值(以HF计)15ppm。

[0058] GC-MS:138,¹H NMR(400MHz):溶剂氘代氯仿,δ(ppm):3.731~3.753ppm(t,4H),1.693~1.722(m,2H)。

[0059] 实施例2硫酸丙烯酯I₂的制备

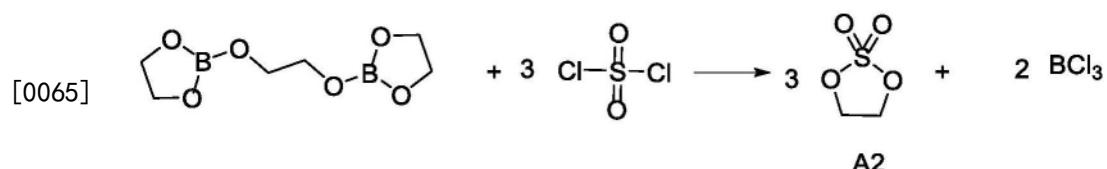
[0060] I₂中间体制备:

[0061] 在氮气氛围(10~15ml/min)及室温(10~20℃)下,向1000mL三口瓶中加入93.1g(1.5mol)乙二醇,61.8g(1.0mol)硼酸及400g氯苯;体系为非均相,呈白色悬浊液,控内温90~95℃,体系回流呈白色乳浊液,回流分水,将水从体系中蒸出,保温搅拌至无水蒸出;GC跟踪判断反应终点,约2hrs反应完毕,反应毕体系呈浅黄色澄清。上述制备过程的反应式如下所示:



[0063] I₂化合物的制备:

[0064] 将上述反应液降温至10~20℃,向上述反应液缓慢滴加205g(1.52mol)碘酰氯,滴加过程中稍有放热,调大氮气至50mL/min,将副产的三氯化硼吹出,并采用-20℃冷阱回收三氯化硼。滴加完毕,于内温25~30℃保温反应,GC跟踪反应终点,约15.0hrs反应完毕。所得副产物为三氯化硼,可出售或资源化利用。上述制备过程的反应式如下所示:



A2

[0066] 待确认反应完成后,向体系中加入20g氧化铝,搅拌30min,过滤。于0~5℃,将上述有机相缓慢加入到300g正庚烷,体系成白色浑浊状,于0~5℃搅拌30min,抽滤得白色固体,进一步通过减压干燥得精品132.2g,收率71.01%,GC纯度99.94%,色度12Hazen,酸值(以HF计)20ppm。

[0067] GC-MS:124,¹H NMR(400MHz):溶剂氘代氯仿,δ(ppm):4.731ppm(s,4H)。

[0068] 实施例3甲基硫酸乙烯酯I₃的制备

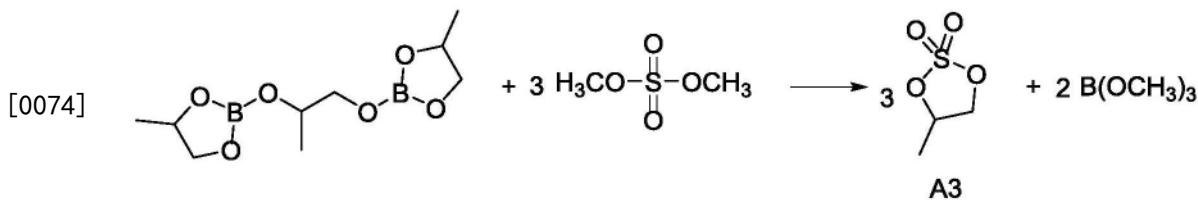
[0069] I₃中间体制备:

[0070] 在氮气氛围(10~15ml/min)及室温(10~20℃)下,向1000mL三口瓶中加入68.5g(0.90mol)1,3-丙二醇,37.1g(0.60mol)硼酸及200g二氯乙烷;体系为非均相,呈白色悬浊液,控内温80~85℃,体系回流呈白色乳浊液,回流分水,将水从体系中蒸出,保温搅拌至水蒸出,保温搅拌至无水蒸出;GC跟踪判断反应终点,约1hrs反应完毕,反应毕体系呈浅黄色澄清。上述制备过程的反应式如下所示:



[0072] I₃化合物的制备:

[0073] 控内温80~85℃,向上述反应液缓慢滴加116.0g(0.92mol)硫酸二甲酯,滴加过程中无放热,体系微沸,通过蒸馏装置分离出副产的硼酸三甲酯。于内温80~85℃保温反应,GC跟踪反应终点,约8.0hrs反应完毕。所得馏分为硼酸三甲酯,可出售或资源化利用。上述制备过程的反应式如下所示:



[0075] 待确认反应完成后,降温至内温40-45℃,向体系中加入10g氧化铝,搅拌30min,降至室温过滤,向滤液中缓慢加入300g正庚烷,体系成白色浑浊状,进一步降温至0-5℃搅拌30min,抽滤得白色固体,进一步通过减压干燥得精品86.3g,收率69.40%,GC纯度99.96%,色度12Hazen,酸值(以HF计)16ppm。

[0076] GC-MS:138,¹H NMR (400MHz) :溶剂氘代氯仿,δ (ppm) :5.18~5.14 ppm (m, 1H), 4.731~4.710 ppm (dd, 1H), 4.311~4.290 ppm (dd, 1H), 1.597~1.581 (d, 3H)。

[0077] 实施例4A1化合物的制备

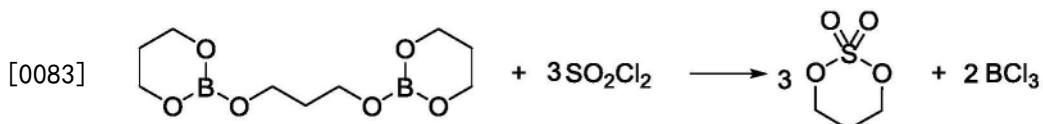
[0078] A1中间体制备:

[0079] 在氮气氛围(10~15ml/min)及室温(10~20℃)下,向1000mL三口瓶中加入68.5g (0.90mol)1,3-丙二醇,37.1g (0.60mol)硼酸及300g二氯乙烷;体系为非均相,呈白色悬浊液,控内温80~85℃,体系回流呈白色乳浊液,环戊基甲醚/水从体系中蒸出,保温搅拌至无水蒸出;GC跟踪判断反应终点,约1hrs反应完毕,反应毕体系呈浅黄色澄清。上述制备过程的反应式如下所示:



[0081] A1化合物的制备:

[0082] 将上述反应液降温至10~20℃,向上述反应液缓慢滴加121.5g (0.9mol)磺酰氯,滴加过程中稍有放热,调大氮气至50mL/min,将副产的三氯化硼吹出,并采用-20℃冷阱回收三氯化硼。滴加完毕,于内温10~20℃保温反应,GC跟踪反应终点,约10.0hrs反应完毕。所得副产物为三氯化硼,可出售或资源化利用。上述制备过程的反应式如下所示:



[0084] 待确认反应完成后,向体系中加入20g氧化铝,搅拌30min,过滤。于0~5℃,将上述有机相缓慢加入到300g正庚烷,体系成白色浑浊状,于0-5℃搅拌30min,抽滤得白色固体,进一步通过减压干燥得精品90.1g,收率73.25%,GC纯度99.94%,色度14Hazen,酸值(以HF计)18ppm。

[0085] GC-MS:138,¹H NMR (400MHz) :溶剂氘代氯仿,δ (ppm) :3.731~3.753 ppm (t, 4H), 1.693~1.722 (m, 2H)。

[0086] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0087] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的

一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。