

冠醚相关产品工艺优化的实践与探索

张洪生

(江西肯特化学有限公司 江西永新 343400)

摘要: 本文就冠醚及其制品的制备工艺进行了较为详细的研究与讨论。本项目拟对冠醚类化合物进行结构修饰,以扩展其应用领域,从而达到高效合成冠醚类化合物的目的。文中详细讨论了这一方法的具体操作方法、实验结果及发展趋势,为发展新的冠醚化合物打下了良好的基础。

关键词: 冠醚; 工艺优化; 合成方法; 应用拓展

冠醚作为一类具有特殊络合性能的化合物,自上世纪 70 年代以来在化学领域引起了广泛关注。因其独特的环状结构和选择性络合能力,冠醚在有机合成、分离纯化、催化剂制备等多个方面展现出重要应用价值。然而,传统的冠醚合成方法往往存在操作复杂、产率低等问题,限制了冠醚类产品的进一步推广和应用。因此,对冠醚相关产品进行工艺优化,提高其生产效率与降低成本,显得尤为重要。

一、冠醚的概述

15-冠醚-5 是一种结构独特、用途广泛、科学研究价值较高的天然产物。该产品是一种无色透明的浓稠型液体,在潮湿的环境下极易吸湿,所以要特别注意防潮。15-冠醚-5 具有良好的溶剂相容性,能溶解于乙醇、苯、氯仿、二氯甲烷等多种有机溶剂。这一特性使其成为一种优良的配合物,尤其是对钠离子具有良好的选择作用。

15-冠醚-5 的这些性质,不仅可以发展一种新的有机合成方法,而且可以为手性分离研究开辟一条新的途径。本项目提出了一种新的高效液相色谱-质谱联用新方法,用于液-液界面上分子/离子的高效传输,提高反应效率。此外,15-冠醚-5 还能与多种金属盐、铵盐、有机阳离子型等多种金属盐、铵盐及有机阳离子型化合物等形成稳定的配合物,对重金属离子的络合作用更具优势。

另外,15-冠醚-5 也具有其他化合物无法取代的优点。15-冠醚-5 (15-冠醚-5) 能将碱金属及有机碱金属化合物溶于有机溶剂中,是一种高效的分离方法。此外,它还在药物、生化等方面发挥重要作用。

15-冠醚-5 产物在有机合成中具有重要的应用价值,在精细化工、农药、医药、染料等领域具有重要的应用价值。

15-冠醚-5 能提高新能源锂电池电解液的电导率,降低负极钝化。由于超级电容器具有功率密度高,循环寿命长,高低温性能好,充放电速度快,充放电效率高特点,与锂电池具有强大的互补性,随着新能源汽车等技术的推进,有着巨大的应用潜力。

本项目开发出了高品质 15-冠醚-5 合成技术,产品摩尔收率达 74.8%。拥有广泛的应用前景。

二、冠醚合成方法的改进

冠醚的制备一直是一个具有挑战性的课题,其合成路线十分复杂。现有的威廉森醚法存在产率低,操作烦琐等缺点。为解决以上问题,申请人所在团队在多年研究基础上,已建立了一种新颖的冠醚类化合物的合成方法。

本课题将以三乙二醇和二氯乙醚为主要原料,设计并合成一系列有自主知识产权的有机小分子化合物。基于这一点,本项目拟以二氧六环为溶剂,充分发挥二氧六环化合物的溶解性和毒性,使其成为一种高效的合成方法。以二氧六环为原料,在氢氧化钠作用下,三乙二醇和二氯乙醚发生成环反应,合成了 5-冠醚-5。

为了保证反应的有效进行,该工艺要求严格地控制环境。首先,在减压精馏过程中,将二氧六环化合物进行分离,并将其用于下一步蒸馏。这样既能降低对环境的污染,又能保证物料的完整性。对于中馏分的采集,我们采取了先进的提取工艺。首先用二氯甲烷提取,以便除去一些杂质,同时保留一些可用于下一步实验的成分。

然后,用去离子水进行反提取,以保证产品的纯度。

在常压下,减压蒸馏,温度可达 135℃。在该温度下蒸馏可以去除多余的溶剂和副产品,从而使产品纯度得到提高。在 135—215℃ 范围内,对馏分作了进一步的分析。采用此方法,不仅可以简化合成流程,降低生产成本,而且可以显著地提高产品质量和生产效率。

这项新技术展现出了高效、环保和可持续的优点,有望推动冠醚合成技术的发展,满足现代工业对高性能化学品的需求。随着这项技术的不断完善和推广应用,相信它将成为冠醚合成领域的一个重要里程碑。

三、新型冠醚的设计与合成

3.1 主要性能指标

外观: 无色至淡黄色液体

含量: ≥98.0%

灼烧残渣: ≤0.2%

水分: ≤0.2%

色度 (Hacen): ≤50

3.2 产品概述

3.2.1 研究的技术创新点

a. 采用二氧六环或四氢呋喃作为溶剂来溶解三甘醇、二氯代三甘醇以及氢氧化钾等原料,这种溶剂体系在工业生产中被广泛应用。通过精确调节物料的投料比例,确保反应过程中各成分能得到最有效的混合和反应;同时,对反应温度进行精心控制,以避免过度加热导致的不稳定或分解,保证了化学反应的效率和产物纯度;此外,还需调控体系 pH 值,使其处于适当范围内,以利于底物的充分吸收和产物的形成,从而达到提高转化率的目的。通过这些细致而严格的操作,可以优化化学合成流程,提高产品质量和产量。

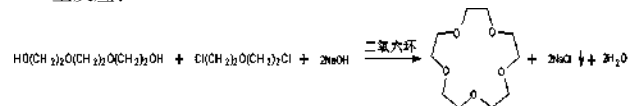
b. 在严格遵循精馏技术与重结晶操作的基础上,我们成功地将反应中生成的线性聚合物杂质分离出去,这一举措显著提升了产品的纯度。如今,我们生产的产品批次品质得到了极大的优化和提升。这些高纯度产品不仅含量达到了 98% 以上,有的样本更是突破了 99% 的惊人界限。这样的品质保证,已经足以满足大多数客户的严格要求,无论是对于纯度、稳定性还是性能,都能提供满意的答案。我们致力于通过不断创新和精细工艺,为客户带来更加优质、高效且环保的解决方案。

e. 经过工艺的精心改进,我们成功地将产品的总摩尔收率从原本的 25% 显著提高到了 38%。这一进步不仅体现在产量上,而且还通过使用溶剂回收系统实现了对溶剂的重复利用,从而大幅度降低了废物和污染物的产生量。这样的改进措施使得该产品在市场上展现出强大的竞争力,深受消费者的青睐。

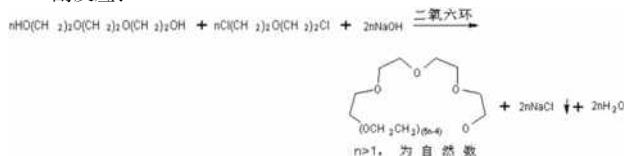
3.2.2 反应方程式及工艺说明

以三甘醇和二氯乙醚作为原料,二氧六环为溶剂,在氢氧化钠作用下,加热、成环反应,反应收率为 38.8%。

主反应:



副反应:



3.2.3 工艺流程简述

在一个精确的设备上,将三乙二醇与氧化六环的混合物慢慢加入一个配有搅动设备的反应器中。在确认所有的原料都已经完全混合好后,再打开搅动功能,加快反应的速度。然后,将少量的氢氧化钠缓慢地添加到反应系统以控制反应温度。在此过程中,需对滴加速度、加入时间进行细致的观察与调节,确保二氯醚加入量的精确。先添加一定数量的氢氧化钠溶液,在这个过程中,反应器的温度不宜过高或过低,以免影响产品质量。

在反应完成后,需要快速冷却到室温,同时采用离心脱盐的方法将生成的盐分除去,以确保后续处理的纯度。在此基础上,将萃取液进行常压精馏,再进行减压精馏,以去除残余的溶剂。干燥后的二氧六环化合物,要仔细地收集和储存,以便下一步生产时使用。

粗产品经蒸馏后,再与二氯甲烷、水混合后再进行精炼,可得到较高的产品纯度。在提取完毕之后,所得的上层液体就是目的地精炼产品。在此过程中,二氯甲烷提取层要移至其他蒸馏釜进行蒸馏,以获得纯度较高的馏分。

最后,依据所建立的方法,对所收集的馏分进行了检测,以确保试验结果的准确性。同时,对蒸馏槽内的残余污水也要进行妥善处理,尽量降低对环境的污染。到目前为止,所有的化学合成试验均已结束,根据预定的标准,对产物进行了检测。对于不达标的,要按照废物处理流程回收,或者采取安全的方法处理。

三、冠醚的应用拓展

冠醚在不同领域的应用是通过不断的实验探索及优化得到的,其应用效果也随着冠醚的合成方法以及分子结构的改变而改变。

3.1 医药领域

药物是治疗疾病的有效手段,在医药领域中,冠醚类化合物的应用最为广泛。近年来,我国医药行业取得了飞速发展,产品质量不断提高,但同时也有着研发创新能力不强、生产工艺落后、资源利用不合理等问题。近年来,医药领域对冠醚类化合物的研发热情不断高涨,不断有新的冠醚类化合物问世。

为了提高冠醚的合成效率,降低生产成本,目前已有大量研究人员对其进行了研究。其中,以超临界 CO_2 为溶剂的萃取提纯技术是最常用的技术。该方法可有效降低反应温度和压力,降低溶剂的使用量,避免了副产品的产生。此外,在催化剂中添加冠醚、甲苯等组分可以提高产物收率。此方法可以减少溶剂消耗,减少生产成本,增加产量,是一种很有前途的方法。本项目拟采用超临界二氧化碳作为溶剂,利用超临界二氧化碳进行萃取。

此外,许多科研人员通过对冠醚类化合物进行结构修饰、设计新的冠醚分子、优化反应条件等方法对冠醚类化合物进行改造与合成。例如,利用酰氯化反应制备单环双冠醚;通过将不同取代基引入到冠醚分子中,以达到增加冠醚类化合物收率的目的;利用改变冠醚分子中各取代基的空间结构等方法来提高冠醚类化合物在医药领域中的应用效果等。通过对冠醚类化合物合成方法的研究和工艺优化,可有效提高其合成效率和产品质量,促进其在医药领域中的应用范围扩大。

3.2 化工领域

化工领域涉及的冠醚化合物主要是对异丙苯,作为生产苯酚的副产品,它也是一种重要的精细化工中间体。异丙苯是生产苯酚的重要原料,而苯酚又是制备染料和农药等重要化学品的重要中间体,同时也是生产精细化工产品的重要原料。因此,异丙苯既具有良好的市场前景,又有广阔的应用前景。

由于苯酚原料在工业生产中无法满足日益严格的环保要求,因而寻找新的苯酚合成方法成为一项重要的研究课题。传统苯酚合成方法主要是通过溶剂法和氧化法,但是这些方法都存在操作复杂、反应时间长、产品收率低等问题。近年来,随着催化合成技术的发展,

冠醚类化合物在催化氧化反应中展现出了优异的性能。通过对冠醚与有机过氧化物反应机理进行研究,设计了一种新型冠醚化合物,并通过实验优化得到了最佳反应条件。该产物能够高效催化过氧化氢化苯酚制得对苯二甲酸(PTA),对苯二甲酸再催化氧化得到对苯二甲酸(TA)。

在冠醚类化合物的基础上设计合成出新型冠醚化合物也是一种重要方法。通过将目标分子设计成有机化合物,再将其与冠醚类化合物反应。近年来,随着冠醚类化合物研究领域越来越广,有关冠醚类化合物的研究也越来越多。本文以有机过氧化物为原料合成新型冠醚类化合物,并将其用于PTA催化氧化反应中,发现反应中催化剂用量少、反应时间短、产品收率高、选择性好等优势。

3.3 分析化学

(1)冠醚色谱柱的开发:色谱柱是分离分析化学中的重要工具,它在一定程度上决定了样品分析的精度和精密度,对于样品的分离起到了至关重要的作用。目前常用的色谱柱有硅胶柱、氧化铝柱等柱,它们各有优缺点。硅胶柱耐酸性差,氧化铝柱耐酸、碱性好,但色谱峰较宽。采用硅胶柱和氧化铝柱进行分离时,需要大量溶剂,并且洗脱困难、易氧化,限制了它们在复杂体系中的应用。冠醚具有较宽的峰宽(1.37nm),具有良好的耐酸性和较低的毒性。因此,采用冠醚作为色谱柱分离分析物是一个很好的选择。

(2)冠醚在色谱分析中的应用:可以使复杂样品变得简单,大大提高了分析效率。冠醚类化合物具有较高的溶解能力、较强的抗氧化能力和较好的化学稳定性,对多种有机溶剂具有很好的溶解性能,能在气相色谱中进行有效分离。因此,可以将冠醚作为色谱柱材料应用于多种有机化合物分离分析中。这些化合物包括:染料、药物、农药、抗生素等。

3.4 材料科学

随着新型复合材料的迅速发展,材料领域对材料性能的要求不断提高。然而,现有材料的改性方法大多仅限于在原基础上进行简单的物理或化学改性,无法实现高性能复合材料的制备。因此,通过化学方法调控复合材料体系的组成和结构,进而提高材料性能具有重要意义。

冠醚是一种具有广泛用途的分子材料,其在合成中易发生氧化反应,生成冠醚类衍生物。冠醚类衍生物具有优良的耐高温性能和良好的导热性能,可作为增强纤维、复合材料和电介质材料等领域中使用的新型功能材料。此外,冠醚还可用于制备金属改性涂层,作为一种绿色环保、耐高温和耐腐蚀的金属改性涂层。利用冠醚及其衍生物改性制备高性能复合材料是当前材料领域研究热点之一。

目前,以聚酰亚胺(PI)为基体、以碳纤维为增强体、以含金属离子的高分子聚合物(如金属粉/碳纤维复合材料)为功能填料或助剂制备的新型复合材料在航空航天、电力电子、汽车、电子信息等领域得到了广泛应用。基于冠醚及其衍生物制备高性能复合材料不仅可以实现对传统材料性能的优化,还可拓展其应用范围。

结束语

本项目拟在前期工作的基础上,从冠醚出发,高效、快速地构筑冠醚类化合物,以期获得一类结构新颖的冠醚类化合物。本项目拟设计、合成一系列结构新颖的冠醚衍生物,并将其应用于医药、化工、分析、材料等方面。在前期工作的基础上,系统地研究该类化合物的合成方法、结构和性能之间的构效关系,为进一步拓展该类材料的应用奠定理论基础。

参考文献:

- [1]倪永平.含氮杂原子大环化合物的合成及硫醚化合物的氧化反应研究[D].山西大学,2012.
- [2]蔡星伟,赵玉媛,姜大伟,等.2,3,4,5-四氟苯甲酸的合成及工艺优化[J].精细石油化工,2012(003):029.
- [3]赵东波,孙尧,周丽华,等.一种连续合成18-冠醚-6的反应工艺和装置:202111271535[P].2024-05-13.

作者简介:

姓名:张洪生,性别:男,籍贯:江西赣州,民族:汉,出生年月:1987年5月,学历:大学本科,单位:江西肯特化学有限公司,职称:化工工程师,研究方向:有机化学合成、植物提取。