

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 317/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017071.3

[43] 公开日 2006年2月15日

[11] 公开号 CN 1733756A

[22] 申请日 2005.8.22

[21] 申请号 200510017071.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 陈学思 胡翼飞 赵超 黄景琴
庄秀丽 项盛 陈文启

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

碳酸亚乙烯酯的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及碳酸亚乙烯酯的制备方法。它包括：一氯代碳酸乙烯酯的合成；碳酸亚乙烯酯的合成。其特征在于：在一氯代碳酸乙烯酯的合成步骤中，通氮气不断排除空气干扰，并降低氯气分压力，扩展氯气在液相中接触范围，在一氯代物脱氯化氢反应中加入了活性炭催化剂（颗粒状或粉末状活性炭），并改变了加料方法，不仅反应结果稳定，并能防止碳酸亚乙烯酯聚合和提高收率；将一氯碳酸亚乙烯酯醚溶液滴加到三乙胺醚溶液中，使该反应保持在碱性溶剂中进行，有利于氯化氢的脱除，并防止生成的碳酸亚乙烯基的聚合。本发明可以用于碳酸亚乙烯酯的合成，碳酸亚乙烯酯转化率 90%；一氯碳酸亚乙烯酯收率 75%；目标产物碳酸亚乙烯酯，纯度可达 98% 以上。

1、一种碳酸亚乙烯酯的制备方法，其制备步骤和条件如下：

(1)、一氯代碳酸乙烯酯的合成：

取碳酸乙烯酯放入反应器中，以碳酸乙烯酯： CCl_4 溶剂为 0.5g/ml 的配比，加入 CCl_4 溶剂，在 20W 紫外光灯照射下，在 60~70℃ 水浴中，通氯气 5-8 小时，常压蒸馏回收溶剂，得粗产物，将粗产物减压（20mmHg）蒸馏，得前馏份（70~90℃），得后馏份（90~114℃）；

(2)、碳酸亚乙烯酯的合成：

取上述合成的一氯代碳酸乙烯酯与干燥乙醚按 1g/ml 的配比配成溶液，加入干燥乙醚；再按 0.9-1g/ml 的配比取三乙胺放入干燥充氮的三口反应器中，再按一氯代碳酸乙烯酯与干燥乙醚 1g/ml 的配比加入干燥乙醚；反应完成后，用砂滤漏斗在隔绝空气下过滤，除去固体三乙胺盐，并用乙醚洗固体物，滤液在常压下蒸馏出乙醚，冷却后二次过滤除固体三乙胺盐，取少量乙醚洗涤固体物，将滤液中溶剂蒸出，再减压蒸出未反应的三乙胺，进一步真空蒸馏，冷冻收集碳酸亚乙烯酯；再将上述产物与硼氢化钠在乙醚中回流，蒸出溶剂，再减压蒸馏（1~2 mmHg，30~40℃）得目标产物碳酸亚乙烯酯；

所述的上述方法，其特征在于，还包括如下的所述的步骤和条件：在一氯代碳酸乙烯酯的合成步骤中，加入 CCl_4 溶剂后，要通氮气不断排除空气干扰；通氯气时，氯气：碳酸乙烯酯（重量比）为 1：1，同时通纯氮气搅拌（流速 1-2 立升/min·400g 碳酸亚乙烯酯）反应完成后，并降低氯气分压力，

扩展氯气在液相中接触范围；

在碳酸亚乙烯酯的合成步骤中，加入干燥乙醚后，要以一氯代碳酸乙烯酯的重量为标准，以 2%比例加入颗粒或粉末活性碳，同时以 0.5%比例加入 2,6-二叔丁基对甲苯酚，在机械搅拌下搅拌均匀；然后用水浴加热至沸腾，滴加一氯代碳酸乙烯酯的乙醚溶液，约 5 ~ 7 小时滴加完了，回流过夜。

碳酸亚乙烯酯的制备方法

技术领域

本发明涉及碳酸亚乙烯酯的制备方法。

背景技术

碳酸亚乙烯酯是制备聚碳酸亚乙烯酯的单体，其聚合物可水解生成聚羟基甲撑（聚合物科学，58，533（1962），N.P.Field and J.R.Schaeffgen, J.PolymerSci.58, 533（1962））。两种聚合物形成膜状物。利用其成膜性碳酸亚乙烯酯可用作锂离子电池电解液添加剂。碳酸亚乙烯酯（vinylene carbonate，简称 VC）是目前研究最深入、效果理想的有机成膜添加剂。实际观测表明 VC 在碳负极表面发生自由基聚合反应，生成聚烷基碳酸锂，从而有效抑制溶剂分子的共插入反应，同时对正极无副作用（电化学学报，47（9），1423（2002），b.Aubach, K.Gamolsky, B.Markovsky etal.Electrochem.Acta, 47（9），1423（2002））。碳酸亚乙烯酯的合成有文献报道（美国化学会志，75，1263（1953），M.S.Newman and R.W.Addor, J.Am.Chem.Soc.75, 1263（1953）和美国化学会志，77，3758（1955），M.S.Newman and R.W.Addor, J.Am.Chem.Soc.77, 3758（1955））。

上述文件涉及的合成方法：

（1）、一氯代碳酸亚乙烯酯的合成：

以碳酸亚乙烯酯 303 克溶于 CCl_4 中，在紫外光照射下 $63\sim 70^\circ\text{C}$ 通氯气氯化 24 小时，蒸去溶剂，精馏得到 1,2-二氯代碳酸亚乙烯酯 28 g（收率 5.2%）；

一氯代碳酸乙烯酯 291g (收率 69%);

(2)、碳酸亚乙烯酯的合成:

将 30g 一氯代碳酸乙烯酯溶于 100 毫升干燥乙醚中在回流的温度下滴加 25.3g 三乙胺 50 毫升乙醚溶液, 7 小时加完, 回流搅拌过夜。除去固体物, 用乙醚洗固体物, 蒸除乙醚, 进一步蒸馏得无色液体产物 12.4g, 收率 59%, b.p 76~79°C /37mmHg。要得纯产物需再精馏。

在采用上述方法时, 在氯化过程中, 体系含氧得不到相应产物; 在一氯碳酸乙烯酯脱氯化氢制备碳酸亚乙烯酯的过程中, 结果很不稳定, 且很难重复。

发明内容

本发明要解决的技术问题是在上述方法的第一步反应中, 即一氯代碳酸乙烯酯的合成时, 通氮气不断排除空气干扰, 并降低氯气分压力, 扩展氯气在液相中接触范围; 在第二步反应中, 即合成碳酸亚乙烯酯的合成时, 改变了加料方法和选择了催化剂 (颗粒状或粉末状活性碳), 不仅反应结果稳定, 并能防止碳酸亚乙烯酯聚合和提高收率; 将一氯碳酸乙烯酯乙醚溶液滴加到三乙胺乙醚溶液中, 使该反应保持在碱性溶剂中进行, 有利于氯化氢的脱除, 并防止生成的碳酸亚乙烯基的聚合。

本发明提供了一种碳酸亚乙烯酯的制备方法。其制备方法如下:

(1)、一氯代碳酸乙烯酯的合成:

取碳酸乙烯酯 400g 放入圆柱形反应器 (直径 400mm, 高 1000mm), 以碳酸乙烯酯: CCl_4 溶剂为 0.5g/ml 的配比, 再加 CCl_4 溶剂 800ml, 用纯氮气排除空气, 在 20W 紫外光灯照射下, 在 60~70°C 水浴中, 通氯气 5-8 小时, 氯气: 碳酸乙烯酯 (重量比) 为 1: 1, 同时通纯氮气搅拌 (流速 1-2 立升/min

•400g 碳酸亚乙烯酯) 反应完成后, 常压蒸馏回收溶剂, 得粗产物得粗产物 588g。气相色谱分析结果: 一氯代物含量 77.12%, 二氯代物 8.66, 碳酸乙烯酯 8.84%, 溶剂 4.65%; 将粗产物减压 (20mmHg) 蒸馏, 得前馏份 (70~90℃) 48g, 气相色谱分析结果: 一氯代物含量 42.61%, 二氯代物 49.58%, 碳酸乙烯酯 2.98%, 溶剂 4.43%; 得后馏份 (90~114℃) 499g。气相色谱分析结果: 一氯代物含量 83.17%; 二氯代物 7.31%, 碳酸乙烯酯 9.47%。碳酸乙烯酯转化率 90%; 一氯代碳酸乙烯酯收率 75%。

(2)、碳酸亚乙烯酯的合成:

取上述合成的一氯代碳酸乙烯酯与干燥乙醚按 1g/ ml 的配比取 600g 与 600ml 配成溶液, 再按 0.9-1g/ ml 的配比取 540-600g 三乙胺放入干燥充氮气的 3000ml 三口圆底烧瓶中, 再按一氯代碳酸乙烯酯与干燥乙醚 1g/ ml 的配比再加入 600ml 干燥乙醚, 以一氯代碳酸乙烯酯的重量为标准, 按 2%加入 12g 颗粒或粉末活性碳和同时按 0.5%加入 3g 2,6-二叔丁基对甲苯酚, 在机械搅拌下搅拌均匀。然后用水浴加热至沸腾, 滴加一氯代碳酸乙烯酯的乙醚溶液, 约 5~7 小时滴加完了, 回流过夜。反应完成后, 用砂滤漏斗在隔绝空气下过滤, 除去固体三乙胺盐, 并用乙醚洗固体物, 滤液部分在常压下蒸馏出乙醚, 冷却后再过滤除固体物, 将滤液中溶剂蒸出, 再减压蒸出未反应的三乙胺, 进一步真空蒸馏, 冷冻收集碳酸亚乙烯酯; 再将上述产物与硼氢化钠在乙醚中回流, 蒸出溶剂, 再减压蒸馏 (1~2 mmHg, 30~40℃) 得目标产物碳酸亚乙烯酯。

本方法与已知的合成法主要有三点不同:

1、在一氯代碳酸乙烯酯的合成步骤中，通氮气不断排除空气干扰，并降低氯气分压力，扩展氯气在液相中接触范围；

2、在一氯代物脱氯化氢反应中加入了活性炭催化剂（颗粒状或粉末状活性炭），不仅反应结果稳定，并能防止碳酸亚乙烯酯聚合和提高收率；

3、改变了加料方法，将一氯碳酸乙烯酯乙醚溶液滴加到三乙胺乙醚溶液中，使该反应保持在碱性溶剂中进行，有利于氯化氢的脱除，并防止生成的碳酸亚乙烯基的聚合。

本发明的方法可以用于碳酸亚乙烯酯的合成，碳酸乙烯酯转化率 90%；一氯碳酸乙烯酯收率 75%；目标产物碳酸亚乙烯酯，纯度可达 98%以上。

具体实施方式

施实例 1：

(1) 一氯代碳酸乙烯酯的合成：

取碳酸乙烯酯 400g 放入圆柱形反应器（直径 400mm，高 1000mm），再加 CCl_4 溶剂 800ml，用纯氮气排除空气，在 20W 紫外光灯照射下，在 65℃ 水浴中，通氯气 6 小时，消耗氯气总量 400g，同时通纯氮气搅拌（流速 2 立升/min·400g 碳酸亚乙烯酯）反应完成后，常压蒸馏回收溶剂，得粗产物 588g，气相色谱分析结果：一氯代物含量 77.12%，二氯代物 8.66，碳酸乙烯酯 8.84%，溶剂 4.65%，将粗产物减压（20mmHg）蒸馏，得前馏份（70~90℃）48g，气相色谱分析结果：一氯代物含量 42.61%，二氯代物 49.58%，碳酸乙烯酯 2.98%，溶剂 4.43%；得后馏份（95℃）499g。

气相色谱分析结果：一氯代物含量 83.17%；二氯代物 7.31%，碳酸乙烯酯 9.47%。碳酸乙烯酯转化率 90%；一氯碳酸乙烯酯收率 75%。

(2) 碳酸亚乙烯酯的合成:

取上述合成的一氯代碳酸乙烯酯 600g 与 600ml 干燥乙醚配成溶液, 再将 560g 三乙胺放入干燥充氮气的 3000ml 三口圆底烧瓶中, 再加入 600ml 干燥乙醚, 同时加入 12g 颗粒或粉末活性碳和 3g 2,6-二叔丁基对甲苯酚, 在机械搅拌下搅拌均匀. 然后用水浴加热至沸腾, 滴加一氯代碳酸乙烯酯的乙醚溶液, 约 6 小时滴加完了, 回流过夜. 反应完成后, 用砂滤漏斗在隔绝空气下过滤, 除去固体三乙胺盐, 并用乙醚洗固体物, 滤液部分在常压下蒸馏出乙醚, 冷却后再过滤除固体物, 将滤液中溶剂蒸出, 再减压蒸出未反应的三乙胺, 进一步真空蒸馏, 冷冻收集碳酸亚乙烯酯 265g, 40°C/2mmHg, 收率 67%;

经气相色谱分析: 碳酸亚乙烯酯含量 96.2%, 碳酸乙烯酯为 2.8%, 未反应的一氯化物为 0.82%。

再将上述产物与硼氢化钠在乙醚中回流, 蒸出溶剂, 再减压蒸馏 (2 mmHg, 40°C) 得目标产物碳酸亚乙烯酯, 纯度可达 98%以上。