



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109796327 A

(43)申请公布日 2019.05.24

(21)申请号 201910260880.9

(22)申请日 2019.04.01

(71)申请人 成都蓉橙九天生物科技有限公司
地址 610000 四川省成都市高新区拓新东街81号2栋1单元5层5号

(72)发明人 陈明斌 方永祥 杨述省

(74)专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) 11463
代理人 肖丽

(51) Int. Cl.

C07C 51/41(2006.01)

C07C 51/353(2006.01)

C07C 53/126(2006.01)

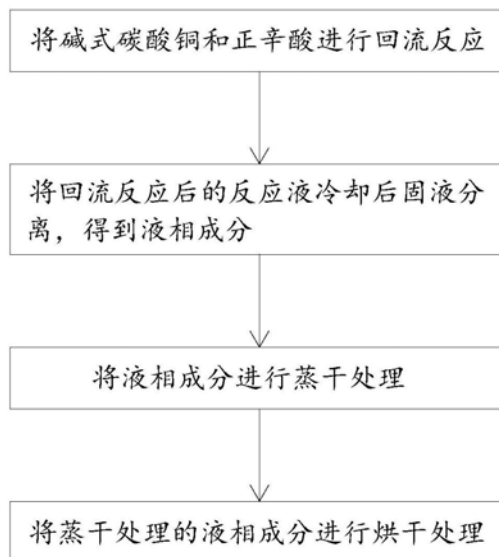
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种2-乙基己酸铜的制备方法

(57)摘要

一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:将碱式碳酸铜和正辛酸在极性有机溶剂中进行回流反应,碱式碳酸铜与正辛酸的摩尔比的比值不低于1/4。采用碱式碳酸铜与正辛酸通过一步反应直接合成2-乙基己酸铜,提出了一种新的2-乙基己酸铜的合成方法,原料成本低,同时有效改善了现有技术中2-乙基己酸铜合成步骤多、处理工艺复杂的问题,能够得到一种制备简单、成本低、纯度较高的2-乙基己酸铜。



1. 一种2-乙基己酸铜的制备方法,其特征在于,包括:将碱式碳酸铜和正辛酸在极性有机溶剂中进行回流反应,所述碱式碳酸铜与所述正辛酸的摩尔比的比值不低于1/4。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述极性有机溶剂为乙醇;可选的,回流反应采用水浴加热方法。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,回流反应的时间为10-45h;和/或,回流反应的温度为80-100℃。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碱式碳酸铜与所述正辛酸的摩尔比为1-2:4。
5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述碱式碳酸铜与所述极性有机溶剂的用量比为0.4-0.5mol:1L。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的制备方法,其特征在于,还包括:回流反应后将反应液进行固液分离操作,将分离得到的液相成分在不高于80℃的温度条件下进行干燥处理。
7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,干燥处理包括:将所述液相成分蒸干处理后进行烘干处理。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,蒸干处理的温度为50-80℃、时间为1-10h。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,烘干处理的温度为40-80℃,烘干至每间隔一个小时称量达到恒重。
10. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,固液分离操作采用离心或过滤操作。

一种2-乙基己酸铜的制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及有机化合物合成领域,具体而言,涉及一种2-乙基己酸铜的制备方法。

背景技术

[0002] 研究表明,2-乙基己酸铜(即正辛酸铜)在农药杀菌中可用作杀真菌剂和杀细菌剂,作为农药中的有效成分进行使用具有较好的杀菌效果。但是现有技术中,2-乙基己酸铜的合成方法单一,且2-乙基己酸铜的合成步骤多、处理工艺复杂,导致2-乙基己酸铜生产复杂且成本高。

发明内容

[0003] 本申请的目的在于提供一种2-乙基己酸铜的制备方法,采用碱式碳酸铜与正辛酸通过一步反应直接合成2-乙基己酸铜,提出了一种新的2-乙基己酸铜的合成方法,原料成本低,同时有效改善了现有技术中2-乙基己酸铜合成步骤多、处理工艺复杂的问题,能够得到一种制备简单、成本低、纯度较高的2-乙基己酸铜。

[0004] 本申请的实施例是这样实现的:

[0005] 本申请实施例提供一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:将碱式碳酸铜和正辛酸在有机溶剂中进行回流反应,碱式碳酸铜与正辛酸的摩尔比的比值不低于1/4。

[0006] 由于现有研究表明高链直链羧酸与碱性盐通常不会发生反应生成有机盐,例如碱式碳酸铜与正丁酸并不发生反应,一般认为高链直链羧盐很难直接通过羧酸与碱性盐反应得到。现有技术中,2-乙基己酸铜也是通过多个复杂的步骤逐步反应得到,导致原料、方法单一,生产成本低。而发明人在实现本申请的过程中发现,在某些特定的条件下,直接采用正辛酸和碱式碳酸铜作为原料,能够通过一步法直接反应合成得到2-乙基己酸铜,为此提出了一种新的、合成步骤简单的、原料成本低的2-乙基己酸铜的制备方法。

[0007] 上述技术方案中,将碱式碳酸铜和正辛酸在有机溶剂中进行回流反应:加热回流的反应方式,使原料之间能够充分地接触反应;采用极性有机溶剂作为反应介质,正辛酸在有机溶剂中的溶解性较好,有利于正辛酸充分地和碱式碳酸铜接触发生酸碱反应,同时发明人研究发现合成的2-乙基己酸铜能够溶于极性有机溶剂中,控制碱式碳酸铜与正辛酸的摩尔比的比值不低于1/4,使碱式碳酸铜的用量达到足量或过量,保证反应中能够将正辛酸反应完成,避免在分离溶剂中的2-乙基己酸铜时无法去除正辛酸。同时过量的碱式碳酸铜难溶解于反应溶剂中,加上2-乙基己酸铜和碱式碳酸铜反应除了生成2-乙基己酸铜外,其余的副产物为水和能够直接排出体系的二氧化碳:一方面,便于根据排气情况判断反应终点,原料反应充分,废水污染物少,绿色环保;另一方面,便于直接通过固液分离操作分离铜源,能够有效避免杂质的掺杂,有利于提高产物的纯度;再一方面,能够节省后续的洗涤操作,进一步简化了后处理工序。

[0008] 在一些可选的实施方案中,有机溶剂为乙醇;可选的,回流反应采用水浴加热方法。

[0009] 上述技术方案中,采用乙醇作为有机溶剂:一方面,原料成本低、环保且易分离;另一方面,在保证回流时正辛酸有较好的溶解度的同时避免碱式碳酸铜在溶剂中的溶解,而且有利于生成的2-乙基己酸铜在溶剂中充分溶解,方便2-乙基己酸铜产品与过量的碱式碳酸铜的分离。水浴的方式对反应体系的加热均匀、加热精确度高;同时水浴的方法安全性高,特别是在采用乙醇等易燃性的物质作为有机溶剂的情况。

[0010] 在一些可选的实施方案中,回流反应的时间为10-45h;可选的,回流反应的温度为80-100℃。

[0011] 上述技术方案中,研究发现,正辛酸和碱式碳酸铜的反应稍慢但是反应彻底,回流10-45h能够保证原料充分反应。在极性有机溶剂为乙醇时,将回流温度控制在80-100℃,一方面,正辛酸和生成的2-乙基己酸铜溶解彻底;另一方面,加热温度稍高于乙醇的沸点,有利于充分地回流,回流速度适宜,使原料能够充分接触并反应,保证反应顺利进行。

[0012] 在一些可选的实施方案中,碱式碳酸铜与正辛酸的摩尔比为1-2:4。

[0013] 上述技术方案中,由于发明人研究发现,碱式碳酸铜和正辛酸之间按照反应式的摩尔比1:4配合时能够充分反应,将碱式碳酸铜和正辛酸按照上述的摩尔比进行配置时,能够保证碱式碳酸铜将正辛酸反应完全,避免反应后的溶液中含有正辛酸而无法进行蒸干、烘干等处理而与2-乙基己酸铜进行分离。

[0014] 在一些可选的实施方案中,碱式碳酸铜与有机溶剂的用量比为0.4-0.5mol:1L。

[0015] 上述技术方案中,按照上述用量比配置原料,原料在溶剂中的浓度适宜,使原料在溶剂中适当的流动和接触速度,有利于反应快速、充分地进行。

[0016] 在一些可选的实施方案中,还包括:回流反应后将反应液进行固液分离操作,将分离得到的液相成分在不高于80℃的温度条件下进行干燥处理。

[0017] 上述技术方案中,回流反应中得到的2-乙基己酸铜溶解于极性有机溶剂中,碱式碳酸铜以固体的形式存在,将反应液进行固液分离去除过量的碱式碳酸铜原料,使液相中仅剩余2-乙基己酸铜、极性有机溶剂及水,便于分离得到高纯度产品。发明人研究发现2-乙基己酸铜在高于80℃的条件下容易发生自溶,干燥处理过程中控制温度不高于80℃,避免2-乙基己酸铜发生自溶,保证2-乙基己酸铜能够被充分地干燥。

[0018] 在一些可选的实施方案中,干燥处理包括:将液相成分蒸干处理后进行烘干处理。

[0019] 上述技术方案中,蒸干处理的液体散发速度快,能够快速地去掉液相成分中大部分的液体;烘干处理的温度可控性好,有利于保持烘干产品的稳定性。固液分离后,液相中含有大量的极性有机溶剂和水,干燥处理分为上述的蒸干处理和烘干处理两个处理阶段,既能够快速地完成烘干操作,又能够保证产品的稳定性和质量。

[0020] 在一些可选的实施方案中,蒸干处理的温度为50-80℃、时间为1-10h。

[0021] 上述技术方案中,在50-80℃的温度范围内进行蒸干处理,蒸干速度快,同时避免蒸干过程中2-乙基己酸铜因温度过高而发生自溶。在该温度范围内蒸干1-10h,既能够保证将液相成分中大部分的液体蒸发去除,若蒸干时间过短则导致液相成分中含液体量过大、后续烘干时间和能耗变长,若蒸干时间过长则容易导致对2-乙基己酸铜加热过度而可能出现焦灼等现象。

[0022] 在一些可选的实施方案中,烘干处理的温度为40-80℃,烘干至每间隔一个小时称量达到恒重。

[0023] 上述技术方案中,在40-80°C的温度范围内进行烘干处理,烘干速度快,同时避免烘干过程中2-乙基己酸铜因温度过高而发生自溶。烘干至间隔一小时称量达到恒重,此时2-乙基己酸铜中几乎不含液体,纯度高,能够达到98%以上。

[0024] 在一些可选的实施方案中,固液分离操作采用离心或过滤操作。

[0025] 上述技术方案中,采用离心的方式进行固液分离,分离的效率高;采用过滤的方式,离心操作方便、设备要求低。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0027] 图1为本申请实施例提供的2-乙基己酸铜的制备方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0028] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。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,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0029] 下面对本申请实施例的2-乙基己酸铜的制备方法进行具体说明。

[0030] 需要说明的是,本申请中的“和/或”,如“方案A和/或方案B”,均是指可以单独地为方案A、单独地为方案B、方案A加方案B,该三种方式。

[0031] 请参阅图1,本申请实施例提供一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:将碱式碳酸铜和正辛酸在极性有机溶剂中进行回流反应,碱式碳酸铜与正辛酸的摩尔比的比值不低于1/4。

[0032] 本申请中所介绍到的2-乙基己酸铜,在无特殊解释的情况之下,都是指正2-乙基己酸铜。

[0033] 本申请中所采用的极性有机溶剂,是指能够使正辛酸和反应生成的2-乙基己酸铜充分溶解其中的有机物质,同时保证在回流温度下能够蒸发回流。该极性有机溶剂的种类不受具体的限制,其可以是单一种类的有机物,如:芳烃类溶剂,例如乙醇、苯、甲苯、二甲苯等;或者酰胺类物质,例如甲酰胺、乙酰胺物质。也可以是多种有机物的混合物,如:将上述单一种类的有机物中的任意种进行混合。

[0034] 碱式碳酸铜和正辛酸理论上按照1:4的摩尔比进行反应,经研究发现本申请中碱式碳酸铜和正辛酸的反应较为彻底,本申请中要求碱式碳酸铜和正辛酸的摩尔比的比值大于1/4,即碱式碳酸铜的用量过量,保证正辛酸能够反应完全。

[0035] 在一些可选的实施例中,碱式碳酸铜与正辛酸的摩尔比为1-2:4,或1.1-2:4,或1.2-1.8:4,或1.4-1.6:4,例如但不限于1:4、1.1:4、1.2:4、1.3:4、1.4:4、1.5:4、1.6:4、1.7:4、1.8:4、1.9:4、2:4。

[0036] 溶剂中原料适当的浓度有利于反应快速、充分地进行,在一些可选的实施例中,碱

式碳酸铜与极性有机溶剂的用量比为0.4-0.5mol:1L,即每使用1L极性有机溶剂时碱式碳酸铜的使用量为0.4-0.5mol,在其他实施例中或为0.42-0.48mol,例如但不限于为0.4mol、0.41mol、0.42mol、0.43mol、0.44mol、0.45mol、0.46mol、0.47mol、0.48mol、0.49mol、0.5mol。

[0037] 回流反应前,将碱式碳酸铜、正辛酸和极性有机溶剂在反应容器中预先按比例混合并搅拌,使原料混合均匀,并使正辛酸充分地溶解于极性有机溶剂中。

[0038] 回流反应时,可以采用常压回流,也可以根据需要采用加压回流或减压回流的方式,只要能够使极性有机溶剂进行回流均可。可选的,当加热温度要求在100℃以下时,回流的加热方式采用水浴加热的方法。在一些实施例中,回流的加热方式也可以采用电加热的方法,例如电加热套加热的方式,其还可以满足高于100℃的加热需要。当然,回流的加热方式不限于上述的方式,在其他实施例中,根据需要还可以采用其他常规的加热方法。

[0039] 在一些示例性的实施例中,极性有机溶剂为无水乙醇,回流反应在常压下进行并采用水浴的加热方式,其操作方便且安全性高。

[0040] 在上述极性溶剂种类及加热方式的情况下,在一些可选的实施例中,回流反应的温度为80-100℃,或80-90℃,例如但不限于80℃、85℃、90℃、95℃、100℃。

[0041] 为了使回流反应后碱式碳酸铜和正辛酸能够充分反应,需要根据物料的多少确定反应时间,在一些可选的实施例中,回流反应的时间为10-45h,或30-45h,或33-45h,或36-45h,或39-42h,例如但不限于10h、20h、30h、33h、36h、39h、42h、45h。

[0042] 在一些可选的实施例中,当回流反应的温度选择稍高时,回流反应的时间可以选择稍低。当回流反应的温度选择稍低时,回流反应的时间可以选择稍高。例如回流反应的温度为80℃、时间为36h,在另一些可选的实施例中,回流反应的时间不少于36h。

[0043] 回流反应完成后,反应体系由于合成了2-乙基己酸铜呈现出深绿色,此时需要将产品进行进一步的分离和纯化。

[0044] 在本申请的实施例中,由于回流反应中生成的2-乙基己酸铜溶解于极性有机溶剂中,2-乙基己酸铜与极性有机溶剂、生成的水以液态的形式存在于反应液中,碱式碳酸铜以固态的形式存在。因此只需要进行简单的固液分离操作后进行干燥处理即可完成对产品的分离操作。由于冷却后2-乙基己酸铜会出现一部分的析出,可选地回流反应后马上进行该固液分离操作。

[0045] 在一些可选的实施例中,固液分离采用离心操作完成,离心完成后取清液,得到含2-乙基己酸铜产品的液相成分。

[0046] 在本申请的实施例中,由于采用碱式碳酸铜作为原料进行反应,碱式碳酸铜的铜离子用于与正辛酸反应生成2-乙基己酸铜,碱式碳酸铜的阴离子在反应中直接生成了二氧化碳和水,碱式碳酸铜在反应后不会向反应液中引入其他离子。因此只需要进行简单的干燥处理除去固液分离的液相成分中的液体,即可完成对产品的纯化,得到较高纯度的2-乙基己酸铜,无需进行反复的洗涤。

[0047] 进一步地,对液相成分的干燥处理,可选的在不高于80℃的温度条件下进行,避免温度过高导致2-乙基己酸铜在干燥处理中出现自溶的现象。

[0048] 本申请的实施例中,固液分离后液相成分中含有大量的极性有机溶剂和水,为了提高干燥处理的效率,在一些可选的实施例中,对液相成分的处理包括依次进行的蒸干处

理和烘干处理。蒸干处理至无明显液体存在而除去大部分的液体,然后对剩余成分进行进一步的烘干处理将液体除尽,得到高纯度的2-乙基己酸铜。在一些可选的实施例中,蒸干处理的温度为50-80℃,或60-70℃,例如但不限于50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃。蒸干处理的时间为1-10h,或3-6h,或4-5h,例如但不限于1h、2h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、7h、8h、9h、10h。

[0049] 在一些可选的实施例中,当蒸干处理的温度选择稍高时,蒸干处理的时间可以选择稍低。当蒸干处理的温度选择稍低时,蒸干处理的时间可以选择稍高。例如,蒸干处理的温度为80℃、时间为3h,或蒸干处理的温度为50℃、时间为6h,或蒸干处理的温度为65℃、时间为4.5h。

[0050] 在一些可选的实施例中,烘干处理的温度为40-80℃,50-60℃,或52-58℃,或54-56℃,例如但不限于40℃、45℃、50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃。

[0051] 烘干处理以液相成分除尽作为终点,在一些可选的实施例中液相成分除尽按照以下标准进行判断:每间隔一个小时称量达到恒重。需要说明的是,本申请中实施例中的恒重,是指每千克产品在两次称量时重量差不超过正负5g。

[0052] 以下结合实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述。

[0053] 实施例1

[0054] 一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:

[0055] S1、称取50g碱式碳酸铜于1L圆底烧瓶中,加入130g正辛酸,再加入500mL无水乙醇,搅拌使正辛酸充分溶解在无水乙醇中。

[0056] S2、将圆底烧瓶置于水浴锅中,安装冷凝管并通入冷凝水,将水浴温度控制在80℃,充分回流反应36h,反应液逐渐变深绿色。

[0057] S3、回流反应后将反应液进行离心,离心后取上清液得到液相成分。

[0058] S4、控制温度在80℃将液相成分蒸干3h,然后控制温度在55℃将液相成分进行烘干,得到2-乙基己酸铜。

[0059] 实施例2

[0060] 一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:

[0061] S1、称取50g碱式碳酸铜于1L圆底烧瓶中,加入105g正辛酸,再加入550mL无水乙醇,搅拌使正辛酸充分溶解在无水乙醇中。

[0062] S2、将圆底烧瓶置于水浴锅中,安装冷凝管并通入冷凝水,将水浴温度控制在70℃,充分回流反应39h,反应液逐渐变深绿色。

[0063] S3、回流反应后将反应液进行离心,离心后取上清液得到液相成分。

[0064] S4、控制温度在70℃将液相成分蒸干4h,然后控制温度在55℃将液相成分进行烘干,得到2-乙基己酸铜。

[0065] 实施例3

[0066] 一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:

[0067] S1、称取50g碱式碳酸铜于1L圆底烧瓶中,加入90g正辛酸,再加入550mL无水乙醇,搅拌使正辛酸充分溶解在无水乙醇中。

[0068] S2、将圆底烧瓶置于水浴锅中,安装冷凝管并通入冷凝水,将水浴温度控制在60

℃,充分回流反应42h,反应液逐渐变深绿色。

[0069] S3、回流反应后将反应液进行离心,离心后取上清液得到液相成分。

[0070] S4、控制温度在60℃将液相成分蒸干6h,然后控制温度在55℃将液相成分进行烘干,得到2-乙基己酸铜。

[0071] 实施例4

[0072] 一种2-乙基己酸铜的制备方法,包括:

[0073] S1、称取50g碱式碳酸铜于1L圆底烧瓶中,加入110g正辛酸,再加入460mL无水乙醇,搅拌使正辛酸充分溶解在无水乙醇中。

[0074] S2、将圆底烧瓶置于水浴锅中,安装冷凝管并通入冷凝水,将水浴温度控制在80℃,充分回流反应36h,反应液逐渐变深绿色。

[0075] S3、回流反应后将反应液进行离心,离心后取上清液得到液相成分。

[0076] S4、控制温度在80℃将液相成分蒸干5h,然后控制温度在55℃将液相成分进行烘干,得到2-乙基己酸铜。

[0077] 对实施例1-4的2-乙基己酸铜的制备方法的得到的2-乙基己酸铜的纯度进行检测,检测结果显示各实施例制得的2-乙基己酸铜的纯度均达到98%以上,部分实施例制得的2-乙基己酸铜的纯度甚至达到99%以上。可见本申请实施例的2-乙基己酸铜的制备方法均能通过简单的一步合成制备得到纯度较高的2-乙基己酸铜产品。另外,根据对比实验研究发现,若反应时间不足或回流温度过低时,容易导致正辛酸反应不充分,液相中无法除尽正辛酸。而在反应完全的情况下,若烘干的时间不足,产品的纯度甚至只能达到70%左右。

[0078] 综上所述,本申请实施例的2-乙基己酸铜的制备方法,采用碱式碳酸铜与正辛酸通过一步反应直接合成2-乙基己酸铜,提出了一种新的2-乙基己酸铜的合成方法,原料碱式碳酸铜的成本低、反应后不引入其他离子,同时有效改善了现有技术中2-乙基己酸铜合成步骤多、处理工艺复杂的问题,能够得到一种制备简单、成本低、纯度较高的2-乙基己酸铜。

[0079] 以上所描述的实施例是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围,而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

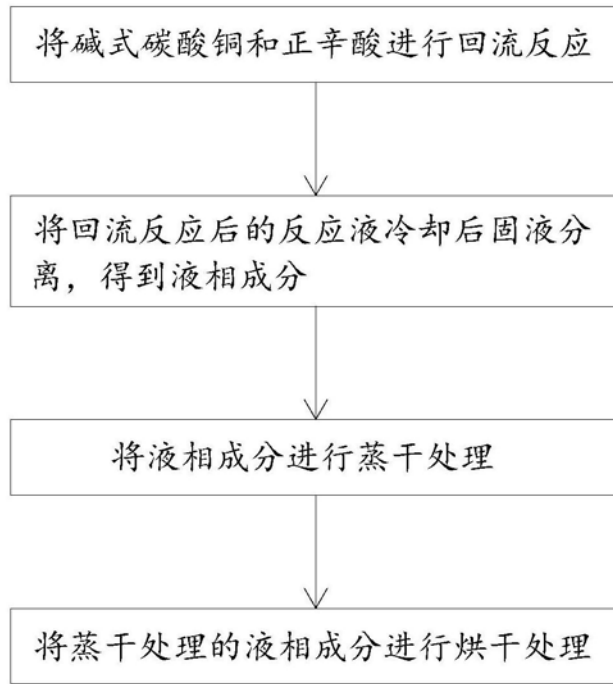


图1