



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106831510 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201710030020.7

(22)申请日 2017.01.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106831510 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 黄河三角洲京博化工研究院有限
公司

地址 256500 山东省滨州市博兴经济开发
区京博工业园

(72)发明人 高德振 马韵升 袁新洁 张建林
常忠臣 易先君 郭龙龙 曹帅

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C07C 319/14(2006.01)

C07C 323/12(2006.01)

(56)对比文件

US 6646104 B1,2003.11.11,

CN 103814052 A,2014.05.21,

WO 9858246 A2,1998.12.23,

Christopher J. Chandler 等

.Macrocyclic Polyether- and
Polythioether-Diesters and Dithioesters
from 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic
Acid.《J.Heterocyclic Cherm.》.1986,第23卷
第1327-1330页.

审查员 靳贝贝

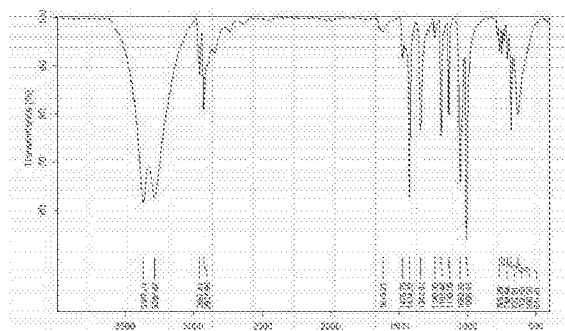
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷及其制
备方法

(57)摘要

本发明属于化合物合成领域,尤其涉及1,
11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷及其制备方法。
11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷作为一种新型
的低聚硫醚化合物,含有三个硫键及两个活泼氢
(羟基)的低聚硫醚,可有效降低聚合物光学材
料,特别是聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数。本发
明提供的制备方法,包括以下步骤:在催化剂存
在下,硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反
应,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。本
发明提供的制备方法以硫代二甘硫醇和环氧乙
烷作为起始原料,一步反应合成目标化合物,合
成步骤简单,产品产率高。



1. 一种1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的制备方法,包括以下步骤:
在催化剂存在下,硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷;
所述催化剂包括 K_2HPO_4 - KH_2PO_4 缓冲体系。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硫代二甘硫醇和环氧乙烷的摩尔比为1:(1.5~3)。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为0~100℃。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述反应的时间为1~5h。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂包括乙醇、甲醇、乙二醇和丙二醇中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述反应在保护气体气氛中进行,所述保护气体包括氮气和/或稀有气体。
7. 根据权利要求1~6任一项所述的制备方法,其特征在于,所述硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应后,得到反应液;所述反应液进行后处理,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述后处理的具体过程包括:所述反应液依次进行过滤、洗涤和干燥。

1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化合物合成领域,尤其涉及1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚合物材料应用于光学领域最早由Arthur Kingston开始,他于1934年取得了注射成型塑料透镜的专利,并将其用在了照相机中。1937年,R.F.Hunter 公司制造出了全塑料透镜的照相机。

[0003] 近年来,随着光学工业发展,聚合物光学材料被用来制作眼镜、照相机等产品中的各种透镜和军事上光学仪器的导光器件。在制作这类器件中,具有高折光指数的聚合物光学材料尤为重要。因此,如何提高聚合物光学材料的折光指数具有重要意义。

[0004] 提高聚合物光学材料的折光指数的主要方法是在聚合物结构中引入具有较高的摩尔折射度和较小体积的基团。近年来,在聚合物光学材料里引入硫醚键、硫酯键、砜基以及环硫等含硫基团是提高折光指数的最有效的方法,引入这些含硫基团所使用的含硫化合物主要有苯甲硫醚、乙二硫醚、硫代氨基甲酸酯和二甲亚砜等。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于丰富含硫化合物的种类,提供一种新型含硫化合物—1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷及其制备方法,本发明提供的1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷可用于降低聚合物光学材料的折光指数;采用本发明提供的方法制备1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的收率和纯度较高。

[0006] 本发明提供了一种1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 在催化剂存在下,硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。

[0008] 优选的,所述硫代二甘硫醇和环氧乙烷的摩尔比为1:(1.5~3)。

[0009] 优选的,所述反应的温度为0~100℃。

[0010] 优选的,所述反应的时间为1~5h。

[0011] 优选的,所述催化剂包括NaHCO₃-Na₂CO₃缓冲体系或K₂HPO₄-KH₂PO₄缓冲体系。


[0012] 优选的,所述溶剂包括乙醇、甲醇、乙二醇和丙二醇中的一种或多种。

[0013] 优选的,所述反应在保护气体气氛中进行,所述保护气体包括氮气和/或稀有气体。

[0014] 优选的,所述硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应后,得到反应液;所述反应液进行后处理,得到式(II)结构二羟基三硫代烷。

[0015] 优选的,所述后处理的具体过程包括:所述反应液依次进行过滤、洗涤和干燥。

[0016] 本发明提供了1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷,具有式(I)结构:

[0017]  式 (I)。

[0018] 与现有技术相比,本发明提供1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷及其制备方法和应用。11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷,具有式(I)结构。该化合物作为一种新型的低聚硫醚化合物,含有三个硫键及两个活泼氢(羟基)的低聚硫醚,可有效降低聚合物光学材料,特别是聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数。本发明还提供了一种1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的制备方法,包括以下步骤:在催化剂存在下,硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。本发明提供的制备方法以硫代二甘硫醇和环氧乙烷作为起始原料,一步反应合成目标化合物,合成步骤简单,产品产率高。实验结果表明,采用本发明提供的方法制得的1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷产品纯度 $\geq 97\%$,收率 $\geq 95\%$ 。

附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,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,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0020] 图1是本发明实施例1提供的化合物核磁氢谱图;

[0021] 图2是本发明实施例1提供的化合物核磁碳谱图;

[0022] 图3是本发明实施例1提供的化合物红外谱图。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 本发明提供了1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷,具有式(I)结构:

[0025]  式 (I)。

[0026] 该化合物作为一种新型的低聚硫醚化合物,含有三个硫键及两个活泼氢(羟基)的低聚硫醚,可有效降低聚合物光学材料,特别是聚甲基丙烯酸甲酯的折光指数。

[0027] 本发明还提供了一种1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 在催化剂存在下,硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。

[0029] 在本发明提供的制备方法中,直接在催化剂存在下,将硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应。在本发明中,所述硫代二甘硫醇和环氧乙烷的摩尔比优选为1:(1.5~3),更优选为1:(2~2.5),最优选为1:2.1。

[0030] 在本发明中,所述催化剂包括但不限于 NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲体系或 K_2HPO_4 - KH_2PO_4 缓冲体系。其中,所述 NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲体系中, NaHCO_3 与 Na_2CO_3 的摩尔比优选为(0.5~2):

(0.5~2),更优选为1:1;所述 K_2HPO_4 - KH_2PO_4 缓冲体系中, K_2HPO_4 与 KH_2PO_4 的摩尔比优选为(0.5~2):(0.5~2),更优选为2:1。在本发明中,所述催化剂与硫代二甘硫醇的用量比优选为(0.5~5)g:0.1mol,更优选为(0.9~3)g:0.1mol。在本发明提供的一个以 $NaHCO_3$ - Na_2CO_3 缓冲体系作为催化剂的实施例中,所述催化剂与硫代二甘硫醇的用量比优选为(0.5~1.5)g:0.1mol,更优选为(0.9~1)g:0.1mol。在本发明提供的一个以 K_2HPO_4 - KH_2PO_4 缓冲体系作为催化剂的实施例中,所述催化剂与硫代二甘硫醇的用量比优选为(2~5)g:0.1mol,更优选为(2.5~3)g:0.1mol。

[0031] 在本发明中,所述溶剂包括但不限于乙醇、甲醇、乙二醇和丙二醇中的一种或多种。所述溶剂与硫代二甘硫醇的用量比优选为(50~200)g:0.1mol,更优选为(80~150)g:0.1mol,最优选为(105~110)g:0.1mol。

[0032] 在本发明中,所述反应体系中优选还存在一定量的水,所述水与硫代二甘硫醇的用量比优选为(1~10)g:0.1mol,更优选为(1~6)g:0.1mol,最优选为(1.25~5)g:0.1mol。

[0033] 在本发明中,所述反应优选在保护气体气氛中进行,所述保护气体包括但不限于氮气和/或稀有气体。

[0034] 在本发明中,所述反应的温度优选为0~100℃,更优选为50~80℃,具体可选择55℃、60℃、65℃、70℃或75℃。所述反应的时间优选为2~4h,具体可选择3h。

[0035] 在本发明中,所述硫代二甘硫醇和环氧乙烷在溶剂中进行反应后,得到反应液;所述反应液进行后处理,得到1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。其中,所述后处理的具体过程优选包括:所述反应液依次进行过滤、洗涤和干燥。所述洗涤的方式优选为醇洗,所述干燥的温度优选为40~80℃,具体可选择50℃、60℃或70℃。

[0036] 本发明提供的1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的制备方法以硫代二甘硫醇和环氧乙烷作为起始原料,一步反应合成目标化合物,合成步骤简单,产品产率高。实验结果表明,采用本发明提供的方法制得的1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷产品纯度 $\geq 97\%$,收率 $\geq 95\%$ 。

[0037] 为更清楚起见,下面通过以下实施例进行详细说明。

[0038] 实施例1

[0039] 在反应釜中加入硫代二甘硫醇15.4g(0.1mol),环氧乙烷9.24g(0.21mol),乙醇110g,去离子水5.00g, $NaHCO_3$ - Na_2CO_3 (1:1,摩尔比)0.9g。关闭反应釜盖,拧紧螺栓。打开进气阀,向反应釜中通入氮气,置换反应体系15min。通过温度控制体系设定温度60℃。开启搅拌,反应过程中严格控制反应温度范围65-70℃。

[0040] 反应过程中每1h取样分析,直至硫代二甘硫醇反应完全,结束反应。总计反应时长为2h。

[0041] 反应结束后,待反应釜内温度降至室温(约25℃)后,打开反应釜,釜内物料进行抽滤,将滤饼醇洗3次。然后置于真空干燥箱中60℃干燥,定期称重,若重量变化控制在0.01g变化范围内,停止干燥,得到亮白色晶体。

[0042] 对得到的亮白色晶体分别进行用核磁氢谱(400MHz,DMSO)、核磁碳谱(400MHz,DMSO)和红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700 FT-IR)分析,结果分别如图1~图3所示,图1是本发明实施例1提供的化合物核磁氢谱图;图2是本发明实施例1提供的化合物核磁碳谱图;图3是本发明实施例1提供的化合物红外谱图。结合反应原料种类和

三张谱图的分析结果可知,本实施例制取的亮白色晶体为1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷。

[0043] 对本时实施例制取的亮白色晶体的产率和其中1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的纯度进行分析计算,结果为:纯度>97%,收率>95%。

[0044] 实施例2

[0045] 在反应釜中加入硫代二甘硫醇30.82g (0.2mol),环氧乙烷18.50g (0.42mol),乙醇215.74g,去离子水10.00g,NaHCO₃-Na₂CO₃ (1:1,摩尔比) 1.88g。关闭反应釜盖,拧紧螺栓。打开进气阀,向反应釜中通入氮气,置换反应体系15min。通过温度控制体系设定温度60℃。开启搅拌,反应过程中严格控制反应温度范围50-65℃。

[0046] 反应过程中每1h取样分析,直至硫代二甘硫醇反应完全,结束反应。总计反应时长为3h。

[0047] 反应结束后,待反应釜内温度降至室温(约25℃)后,打开反应釜,釜内物料进行抽滤,将滤饼醇洗3次。然后置于真空干燥箱中60℃干燥,定期称重,若重量变化控制在0.01g变化范围内,停止干燥,得到亮白色晶体。

[0048] 对本时实施例制取的亮白色晶体的产率和其中1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的纯度进行分析计算,结果为:纯度>97%,收率>95%。

[0049] 实施例3

[0050] 在反应釜中加入硫代二甘硫醇30.82g (0.2mol),环氧乙烷18.50g (0.42mol),乙醇215.74g,去离子水10.00g,K₂HPO₄-KH₂PO₄ (2:1,摩尔比) 5.92g。关闭反应釜盖,拧紧螺栓。打开进气阀,向反应釜中通入氮气,置换反应体系15min。通过温度控制体系设定温度60℃。开启搅拌,反应过程中严格控制反应温度范围50-65℃。

[0051] 反应过程中每1h取样分析,直至硫代二甘硫醇反应完全,结束反应。总计反应时长为3h。

[0052] 反应结束后,待反应釜内温度降至室温(约25℃)后,打开反应釜,釜内物料进行抽滤,将滤饼醇洗3次。然后置于真空干燥箱中60℃干燥,定期称重,若重量变化控制在0.01g变化范围内,停止干燥,得到亮白色晶体。

[0053] 对本时实施例制取的亮白色晶体的产率和其中1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的纯度进行分析计算,结果为:纯度>97%,收率>95%。

[0054] 实施例4

[0055] 在反应釜中加入硫代二甘硫醇61.64g (0.4mol),环氧乙烷37.0g (0.84mol),乙醇431.48g,去离子水20.00g,K₂HPO₄-KH₂PO₄ (2:1,摩尔比) 11.84g。关闭反应釜盖,拧紧螺栓。打开进气阀,向反应釜中通入氮气,置换反应体系 15min。通过温度控制体系设定温度70℃。开启搅拌,反应过程中严格控制反应温度范围65-70℃。

[0056] 反应过程中每1h取样分析,直至硫代二甘硫醇反应完全,结束反应。总计反应时长为4h。

[0057] 反应结束后,待反应釜内温度降至室温(约25℃)后,打开反应釜,釜内物料进行抽滤,将滤饼醇洗3次。然后置于真空干燥箱中60℃干燥,定期称重,若重量变化控制在0.01g变化范围内,停止干燥,得到亮白色晶体。

[0058] 对本时实施例制取的亮白色晶体的产率和其中1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一

烷的纯度进行分析计算,结果为:纯度>97%,收率>95%。

[0059] 实施例5

[0060] 在反应釜中加入硫代二甘硫醇61.64g (0.4mol),环氧乙烷37.0g (0.84mol),乙醇431.48g,去离子水5.00g,NaHCO₃-Na₂CO₃ (1:1,摩尔比) 3.76g。关闭反应釜盖,拧紧螺栓。打开进气阀,向反应釜中通入氮气,置换反应体系15min。通过温度控制体系设定温度80℃。开启搅拌,反应过程中严格控制反应温度范围75-80℃。

[0061] 反应过程中每1h取样分析,直至硫代二甘硫醇反应完全,结束反应。总计反应时长为4h。

[0062] 反应结束后,待反应釜内温度降至室温(约25℃)后,打开反应釜,釜内物料进行抽滤,将滤饼醇洗3次。然后置于真空干燥箱中60℃干燥,定期称重,若重量变化控制在0.01g变化范围内,停止干燥,得到亮白色晶体。

[0063] 对本时实施例制取的亮白色晶体的产率和其中1,11-二羟基-3,6,9-三硫代十一烷的纯度进行分析计算,结果为:纯度>97%,收率>95%。

[0064] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,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,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

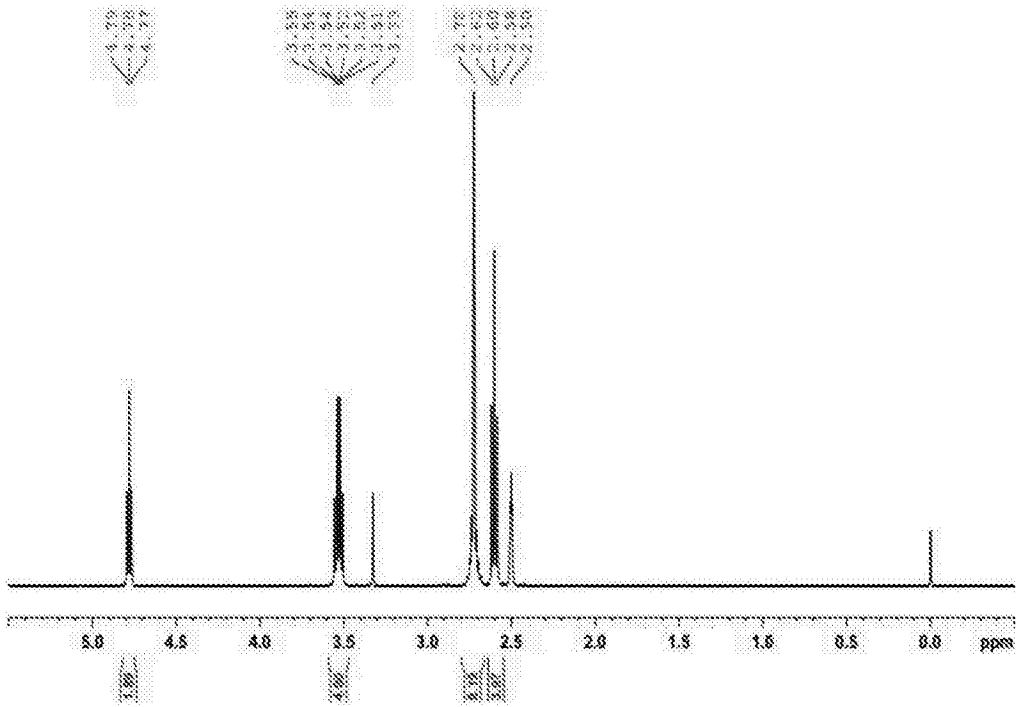


图1

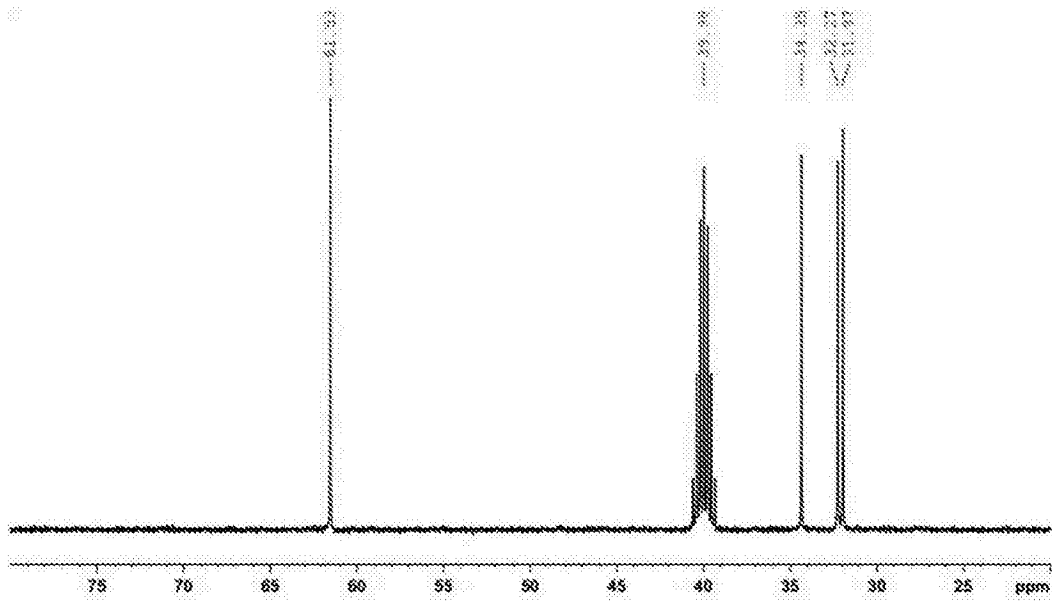


图2

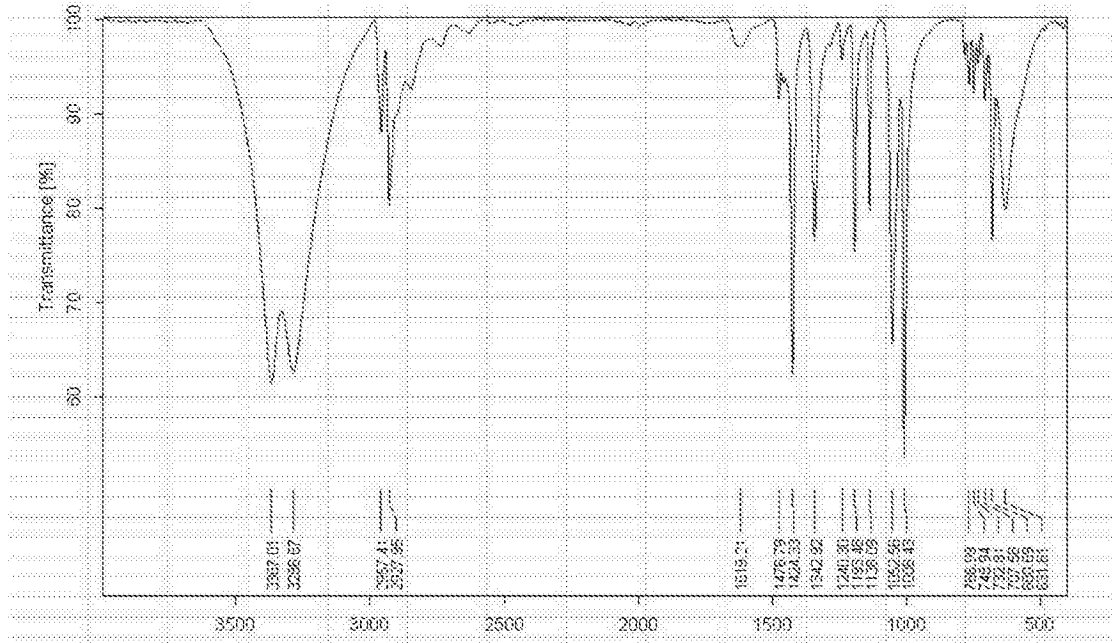


图3