

## 缩水甘油基叔丁基醚的合成研究

徐杰武<sup>1</sup>, 蔡照胜<sup>2</sup>

(1. 阜宁县安勤化学有限公司, 江苏 阜宁 224403; 2. 盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:**以环氧氯丙烷(ECH)和叔丁醇(TBA)为原料,经加成反应和环化作用,合成了缩水甘油基叔丁基醚(TBGE);研究了催化剂类型、ECH与TBA物料比、催化剂用量、加成反应温度及时间等因素对TBGE收率的影响,用气相色谱法分析了产品中TBGE含量,GC-MS和FT-IR等表征了产物结构。实验结果表明,三氟化硼(BF<sub>3</sub>)-乙醚是性能优良的催化剂;在BF<sub>3</sub>-乙醚的用量为TBA质量的3.0%、加成反应的温度和时间分别为50.0℃和5.0h、 $n_{\text{ECH}}/n_{\text{TBA}}$ 为2.5的条件下,TBGE的收率可达85%以上;气相色谱的分析结果表明产品中TBGE含量在99.0%以上。

**关键词:**缩水甘油基叔丁基醚;加成反应;环化作用;催化

**中图分类号:** O621.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1671-5322(2012)01-0015-04

缩水甘油基叔丁基醚(TBGE)是一种在分子结构中同时含有环氧基团和醚结构的活性溶剂。与其它脂肪族缩水甘油基醚类似,TBGE除可作为活性稀释剂用于环氧树脂涂料的生产外,还可以作为纤维整理剂、玻璃纤维及其织物的浸润剂等<sup>[1-4]</sup>。根据文献[4-8]介绍,TBGE的合成方法主要有两种:(1)一步合成法:通过TBA与ECH在浓碱存在下经加成和脱氯化氢直接得到;(2)两步合成法:先在酸性催化剂存在下通过TBA与ECH反应生成3-氯-2-羟丙基叔丁基醚,再在碱性条件下闭环得到TBGE。一步法制备TBGE时,虽然反应简单,但由于碱能够催化ECH进行自身缩合并导致较多的环氧齐聚物生成,因而用这种方法制备TBGE时产品的收率较低;两步法因可避免ECH在碱作用下的开环聚合,且后处理方便,而在实际生产中更有应用价值。通过两步法制备TBGE的关键是TBA与ECH进行加成反应时催化剂的选择,如硫酸等质子酸、SnCl<sub>4</sub>等Lewis酸及BF<sub>3</sub>-乙醚等<sup>[8-13]</sup>。

本文主要研究通过两步法制备TBGE时催化

剂的类型及其用量、加成反应的温度及时间和ECH与TBA的物料比等因素对TBGE收率的影响。

### 1 实验

#### 1.1 原料与仪器

叔丁醇(TBA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;NaOH:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;环氧氯丙烷(ECH):分析纯,上海焱晨化工有限公司;甲苯:分析纯,宜兴市亚盛化工厂;BF<sub>3</sub>-乙醚复合物:分析纯,BF<sub>3</sub>含量≥47%,国药集团化学试剂有限公司;硫酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;SnCl<sub>4</sub>:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;ZnCl<sub>2</sub>:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;无水硫酸钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;苄基三乙基氯化铵(TEBA):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇1000(PEG 1000):化学纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

岛津GC-14B气相色谱仪;岛津(香港)有限公司;红外光谱仪:NEXUS 670型,美国 Nicolet

收稿日期:2011-02-17

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31170543);应用化学江苏省重点学科建设开放基金项目(XKY2009005)

作者简介:徐杰武(1968-),男,江苏盐城人,工程师,主要研究方向为化学工程与工艺及精细化学品的开发。

通信作者:蔡照胜(1968-),男,江苏盐城人,教授,博士,主要研究方向为精细有机合成、精细化学品及工艺的教学和生物质资源化利用及精细化学品的开发。



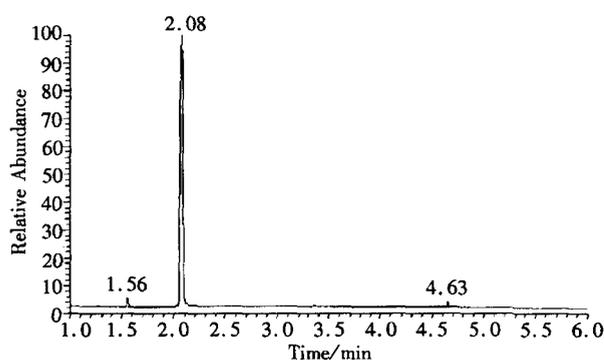


图3 TBGE的GC图

Fig.3 GC spectrum of TBGE

表1 催化剂类型对TBGE收率的影响

Table 1 Influence of catalyst type on the yield of TBGE

催化剂类型	TBGE 收率/%
浓硫酸	36.6
SnCl <sub>4</sub>	72.5
ZnCl <sub>2</sub>	68.3
TEBA	69.1
PEG 1000	60.2
BF <sub>3</sub> - 乙醚	85.7

由表1中数据可知, BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物为催化剂时的TBGE收率明显高于其他类型的催化剂, Lewis酸SnCl<sub>4</sub>和ZnCl<sub>2</sub>的催化效果又明显优于浓硫酸, TEBA和聚乙二醇1000对TBGE的合成也有较好的催化效果。其原因与以下几方面有关: (1) TBA在浓硫酸存在下易发生分子内脱水成烯的反应; (2) SnCl<sub>4</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、TEBA、聚乙二醇1000和BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物在由ECH与TBA构成的反应物料中均具有良好的溶解性, 可以实现物料均相反应; SnCl<sub>4</sub>、ZnCl<sub>2</sub>和BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物能通过ECH中环氧结构作用, 促进其形成部分带正电性的碳核, 并通过催化剂与TBA羟基的结合能力诱导醇羟基对环氧结构进行亲核加成。

#### 2.4 催化剂用量对TBGE收率的影响

在加成反应温度和时间分别为50.0℃和5.0h、 $n_{ECH}/n_{TBA}$ 为2.5的条件下, 考察了BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物与TBA的质量百分比对TBGE收率的影响, 结果见表2。

由表2中数据可以看出, 开始时BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物用量的增加对提高TBGE的收率是有利的, 但当其用量超过TBA质量的3.0%时反而不利于TBGE的生成。其原因与BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物

表2 催化剂用量对TBGE收率的影响

Table 2 Influence of amount of catalyst on the yield of TBGE

催化剂用量/%	TBGE 收率/%
1.0	71.2
2.0	80.6
3.0	85.7
4.0	83.1
5.0	81.4

的催化特点有关: BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物作为一种络合型催化剂, 主要依靠BF<sub>3</sub>对环氧结构的结合能力和对羟基亲核进攻的诱导能力; 但当BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物用量过多时, 又会引起其他副反应的发生程度提高而不利于TBGE生成。

#### 2.5 加成反应温度对TBGE收率的影响

在加成反应时间为5.0h、 $n_{ECH}/n_{TBA}$ 为2.5、BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物作为催化剂且其用量为TBA质量的3.0%的条件下, 考察了加成反应温度对TBGE收率的影响, 结果见表3。

表3 加成反应温度对TBGE收率的影响

Table 3 Influence of temperature of additive reaction on the yield of TBGE

加成反应温度/℃	TBGE 收率/%
25.0	52.1
35.0	66.6
45.0	78.3
50.0	85.7
55.0	82.6
60.0	80.5

由表3中数据可以看出, 开始时加成反应温度的提高对TBGE收率的增加是有利的, 但当超过50℃时反而不利于TBGE的生成。其原因与BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物在温度过低时催化能力不足, 而在温度过高时又会引起其他副反应的发生程度提高有关。

#### 2.6 加成反应时间对TBGE收率的影响

在加成反应温度为50.0℃、 $n_{ECH}/n_{TBA}$ 为2.5、BF<sub>3</sub> - 乙醚复合物作为催化剂且其用量为TBA质量的3.0%的条件下, 考察了加成反应时间对TBGE收率的影响, 结果见表4。

由表4中数据可以看出, 随着加成反应时间的延长, TBGE的收率总体上呈现增加的趋势, 且开始时提高的幅度较大, 但当达到一定时间

表 4 加成反应温度对 TBGE 收率的影响  
Table 4 Influence of additive reaction time on the yield of TBGE

加成反应时间/h	TBGE 收率/%
2.0	40.2
3.0	59.3
4.0	75.7
5.0	85.7
6.0	86.1

(5.0 h)后再延长反应时间, TBGE 收率的增加量就非常小了。其原因与反应的平衡性有关:在  $\text{BF}_3$ -乙醚复合物催化下, ECH 与 TBA 间的加成存在一个反应限度, 愈是接近这个限度, 反应的速度愈小。

### 2.7 环氧氯丙烷与叔丁醇的摩尔比对 TBGE 收率的影响

在加成反应温度和时间分别为 50.0 °C 和 5.0 h、 $\text{BF}_3$ -乙醚复合物作为催化剂且其用量为 TBA 质量的 3.0% 的条件下, 考察了 ECH 与 TBA 的摩尔比对 TBGE 收率的影响, 结果见表 5。

由表 5 中数据可以看出, 随着 ECH 与 TBA 的摩尔比的增加, TBGE 相对于 TBA 的收率总体上呈现增加的趋势, 且开始时提高的幅度较大, 但当达到一定值 ( $n_{\text{ECH}}/n_{\text{TBA}}$  约为 2.5) 后再增大 ECH 的用量来提高 TBGE 的收率就非常有限了。其原因同样与反应的平衡性有关: 在 ECH 与 TBA 的

表 5 环氧氯丙烷与叔丁醇的摩尔比对 TBGE 收率的影响

Table 5 Influence of molar ratio of epichlorodrin versus tert-butanol on the yield of TBGE

$n_{\text{ECH}}/n_{\text{TBA}}$	TBGE 收率/%
1.0	42.9
1.5	63.5
2.0	77.2
2.5	85.7
3.0	87.2

摩尔比较小时, 通过增大 ECH 用量可以显著改进 TBA 的利用率, 但当 ECH 过量较多时, 这种影响会明显降低。

### 3 结论

在以叔丁醇和环氧氯丙烷为基本原料, 通过两步法合成缩水甘油基叔丁基醚 (TBGE) 时,  $\text{BF}_3$ -乙醚复合物是性能优良的催化剂; 进一步的实验表明,  $\text{BF}_3$ -乙醚复合物的用量、环氧氯丙烷与叔丁醇的摩尔比、加成反应的温度与时间都会影响 TBGE 的收率, 当加成反应的时间和温度分别为 5.0 h 和 50.0 °C、 $\text{BF}_3$ -乙醚复合物为叔丁醇质量的 3.0%、环氧氯丙烷对叔丁醇的物质的量之比为 2.5 时, TBGE 的收率可以达到为 85% 以上。

### 参考文献:

- [1] Kouichi Urata, Naotake Takaishi. The Alkyl Glycidyl Ether as Synthetic Building Blocks[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1994, 71(9): 1 027 - 1 033.
- [2] 蒋卫和, 屈铠甲, 唐召兰. 1,2-环己二醇二缩水甘油醚的合成[J]. 热固性树脂, 2004, 19(4): 8 - 10.
- [3] 丁伟, 景慧, 于涛, 等. 2-辛基十二烷基缩水甘油醚的合成[J]. 西南石油大学学报, 2011, 33(1): 144 - 146.
- [4] 张小博, 戴亚堂. 混合醇缩水甘油醚的催化合成及其工艺研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(2): 37 - 39.
- [5] 刘红利, 张征林, 邹建忠. 相转移催化法合成烯丙基缩水甘油醚[J]. 工业催化, 2003, 11(12): 26 - 28.
- [6] Najem L, Borredon M E. Single step etherification of fatty alcohols by an epichlorohydrin[J]. Synthetic Communications, 1994, 24(21): 3 021 - 3 022.
- [7] 杨英杰, 成乐琴, 于颖, 等. 正辛基缩水甘油醚的合成研究[J]. 吉林化工学院学报, 2003, 20(4): 7 - 8.
- [8] 魏无际, 郑耀臣, 鲁钢. 一缩二乙二醇二缩水甘油醚的合成[J]. 热固性树脂, 2002, 17(6): 12 - 44.
- [9] 刘有才, 李丽峰, 钟宏, 等. 聚乙二醇缩水甘油醚类环氧树脂的制备及表征[J]. 广东化工, 2009, 36(5): 21 - 24.
- [10] Gilbert Mouzin, Henri Cousse, Jean - Pierre Rieu, et al. A convenient one - step synthesis of glycidyl ethers[J]. Synthesis, 1983(2): 117 - 119.
- [11] 林东恩, 李琼, 刘毓宏, 等. 烯丙基缩水甘油醚的合成[J]. 合成化学, 2004, 12(4): 375 - 377.

(下转第 57 页)

## 参考文献:

- [1] 樊昌信,曹丽娜.通信原理[M].6版.北京:国防工业出版社,2010:216-220.
- [2] 常青,毕存磊,张其善.直扩 QPSK 系统中 Costas 环原理及其实现[J].微计算机信息,2006,22(12-2):241-243.
- [3] 陈荣,管吉兴,张喜明.数字 Costas 环的设计与实现[J].无线电工程,2010,40(3):24-26.
- [4] 王智文,李绍滋,刘美珍,等.基于科斯塔斯环法的载波提取的设计[J].微电子学与计算机,2010,27(10):193-196.
- [5] 张欣.扩频通信数字基带信号处理算法及其 VLSI 实现[M].北京:科学出版社,2001:150-200.

## Research and Implementation of Demodulation of QPSK Signal Based on the Costas

LIU Yan-hua

(School of Information Engineering, Yancheng Institution of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** The achievement of demodulation based on costas method using MATLAB is discussed and the entire synchronization process simulation model, the detail structure of each part and simulation results of critical part are given. In simulation, choosing deviation of received signal and local carrier frequency is 10 KHz, observing the synchronization process and the demodulation result, change the frequency deviation, observe the synchronization time, and finally change the simulation parameters, the range and accuracy of costas loop are obtained. Simulation results show that the model can demodulate QPSK signal correctly. Synchronization time depends on deviation between the local carrier frequency and received signal frequency.

**Keywords:** QPSK; demodulation; costas; simulation

(责任编辑:沈建新)

(上接第 18 页)

- [12] 袁剑民,邓剑如,蒋卫和.新型环氧稀释剂环己二醇-1,2-二缩水甘油醚的合成[J].热固性树脂,2004,19(5):24-27.
- [13] Xue-Ping Gu, Lsao Ikeda, Mitsuo Okahara. Synthesis of glycol diglycidyl ethers using phase-transfer catalysis[J]. Synthesis, 1985(6/7):649-651.

## Study on The Synthesis of Tert - Butyl Glycidyl Ether

XU Jie-wu<sup>1</sup>, CAI Zhao-sheng<sup>2</sup>

(1. Funing Anqin Chemical Co. Ltd., Funing Jiangsu 224403, China;  
2. Department of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** The tert-butyl glycidyl ether (TBGE) was synthesized through additive reaction and cyclic action with epichlorohydrin (ECH) and tert-butanol (TBA) as raw materials. The effects of catalyst type, the amount of catalyst, the temperature and time of addition reaction and the molar ratio of ECH versus TBA on the yield of TBGE were investigated. The content of TBGE in product was determined by GC and the structure of product was characterized by GC-MS and FT-IR. When the BF<sub>3</sub>-etherate was utilized as catalyst and the mass ratio of BF<sub>3</sub>-etherate versus TBA was 3.0%, the temperature of addition reaction was 50.0 °C, reaction time was 5.0 h, and the molar ratio of ECH versus TBA was 2.5, experimental results indicated the yield of TBGE was above 85%. The result of GC showed the content of TBGE in the product surpassed 99.0%.

**Keywords:** tert-butyl glycidyl ether; additive reaction; cyclic action; catalysis

(责任编辑:沈建新)