

两性表面活性剂羟基磺基甜菜碱的合成

方云 夏纪鼎 刘学民 周曙光

(化学工程系)

摘要 对合成羟基磺基甜菜碱(HSB)的两条合成路线进行了尝试,分别用3-氯-2-羟丙磺酸钠中间体法(I)和阳离子中间体法(II)合成了长链烷基-、酰基-和乙氧基取代酰基羟基磺基甜菜碱等6个品种。用GC, TLC, IR, H^1 -NMR 及元素分析等多种分析手法对中间产物和终产品进行了结构和纯度分析,证实了在合适的反应条件下,两条反应路线均能得到高产率的羟基磺基甜菜碱。

关键词 两性离子表面活性剂;甜菜碱;合成/羟基磺基甜菜碱两性表面活性剂

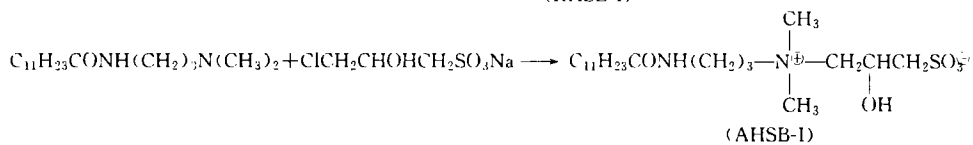
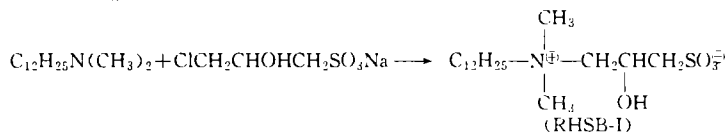
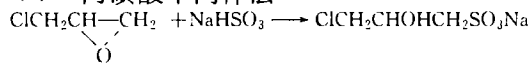
中图分类号 TQ423.34

0 前言

七十年代中期羟基磺基甜菜碱(HSB)被开发作为高效钙皂分散剂^[1~2]。本实验室八十年代初期开展HSB的系列研究^[3~5]。

本实验分别采用3-氯-2-羟丙磺酸钠中间体法(I,以下简称丙磺酸中间体法)和阳离子中间体法(II)合成了长链烷基羟基磺基甜菜碱(RHSB)、酰基羟基磺基甜菜碱(AHSB)和N-乙氧基取代羟基磺基甜菜碱(EAHSB),将文献报道得率从50%左右(I法)和60%左右(II法)提高到90%左右。主要反应和产品代号如下:

(I) 丙磺酸中间体法



收稿日期: 1996-05-13

1.05(mol/mol)投料,以酚酞指示剂指示,滴加碱性催化剂使体系维持在一定pH值,在90℃以上反应,以游离胺值测定控制反应终点。反应产物为无色或微黄粘稠液体,转化率>90%。分析样品用乙醇重结晶。IR(图1): 3400cm^{-1} (O-H伸展振动)、 1200cm^{-1} (S=O伸展振动)。NMR图中积分高度与预计值一致,证实了该产物的预期结构。元素分析(括号内为理论计算值):C 58.18(58.08);H 10.78(10.61);N 4.01(3.98)。

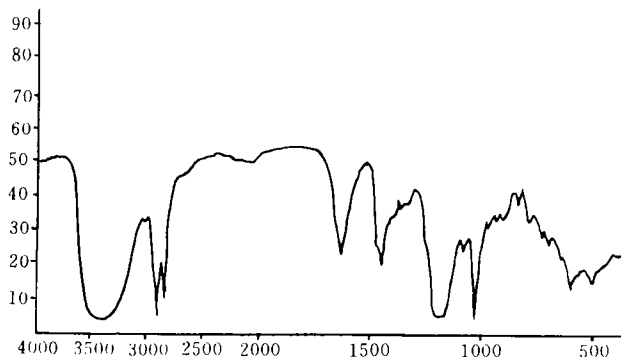


图1 RHSB-I的IR图谱

2.1.3 十二烷基-3-羟基丙基二甲基氯化铵的合成 十二烷基二甲基胺和表氯醇按1:1(mol/mol)投料,用盐酸调节pH值在6~9之间,反应温度控制在30~50℃,测定季铵盐的生成量控制反应终点。产物为无色透明粘稠液体,产率高达98.7%。IR: $3400\sim 3100\text{cm}^{-1}$ (O-H伸展振动)、 1630cm^{-1} (C=C伸展振动)、 1470cm^{-1} (C-N振动)。

2.1.4 阳离子中间体法合成 RHSB-II 在2.1.3中合成的阳离子中间体和亚硫酸盐混合物按1:1.05(mol/mol)投料,在90~100℃下反应得无色透明粘稠液体。反应3~5h可达90%左右转化率。IR(图2): $1260\sim 1150\text{cm}^{-1}$ (S=O伸展振动)、 $1080\sim 1010\text{cm}^{-1}$ (RSO₃不对称振动)。元素分析(括号内为理论计算值):C 58.10(58.08);H 10.77(10.61);N 3.87(3.98)。

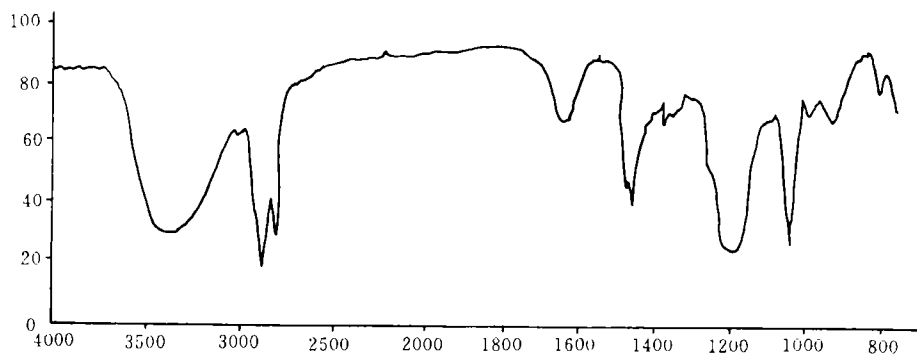


图2 RHSB-II的IR图谱

2.2 十二烷酰胺丙基羟基磺基甜菜碱 AHSB 的合成

2.2.1 十二酸甲酯 C₁₁H₂₃COOCH₃ 的合成 十二酸和甲醇按1:5(mol/mol)投料,并加入占脂肪酸质量1%左右的浓硫酸作催化剂,回流反应4~6h。蒸出过量甲醇,分去酸渣,用饱和食盐水洗涤,粗甲酯收率98%。供EAHSB合成用甲酯经0.8m不锈钢三角填料柱精馏,收集130~131℃/666Pa馏分。 n_D^{25} :1.4308。MP:5℃。质量分数(GC)>99.9%。IR: 1740cm^{-1} 有酯键强吸收, $1680\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 无C=C键特征吸收, 940cm^{-1} 附近无O-H特征吸收。元素分析(括号内为理论计算值):C 72.89(72.84);H 12.42(12.23)。

2.2.2 3-(十二烷酰胺基)丙基二甲基胺的合成 十二酸甲酯和N,N-二甲基丙二胺按1:

1. 1 (mol/mol) 投料, 添加金属钠作为催化剂, 在 120~130 C 反应 2~4h, 得率 > 90%。粗品在石油醚和乙醇中重结晶。产物经 TLC, IR, 胺基滴定和元素分析法分析。IR: 3350 cm^{-1} 和 3180 cm^{-1} (N-H 伸展振动)、1670~1630 cm^{-1} (酰胺 I 带)、1560 cm^{-1} (酰胺 II 带)。元素分析 (括号内为理论计算值): C 72.17(71.77); H 12.31(12.75); N 9.25(9.85)。

2. 2. 3 丙磺酸中间体法合成 AHSB- I 在 2. 2. 2 中合成的酰胺基叔胺中间体与 3-氯-2-羟丙磺酸按 1 : 1. 05 (mol/mol) 投料, 以少许酚酞指示剂指示, 滴加碱性催化剂使体系维持碱性, 在 90 C 以上反应, 测定游离胺值控制反应终点, 使转化率 > 90%。反应约需 6~8h, 粗产品为浅黄色粘稠液体。分析产物经乙醇重结晶。IR (图 3): 3400 cm^{-1} (O-H 伸展振动和 N-H 伸展振动)、1650 cm^{-1} 和 1560 cm^{-1} (酰胺特征带)、1200 cm^{-1} (S=O 伸展振动)、1100 cm^{-1} 附近 (RSO_3^- 不对称振动), 证实了分子中引入了酰胺基、羟基和磺基。NMR 图见图 4。元素分析 (括号内为理论计算值): C 56.92(56.84); H 10.21(10.02); N 6.88(6.63)。

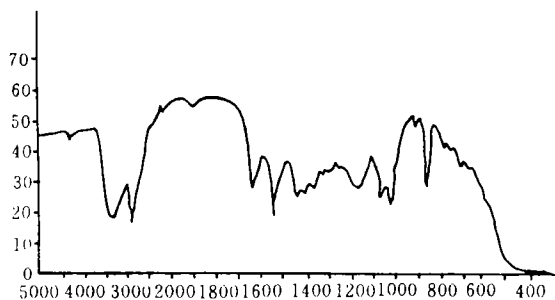


图 3 AHSB- I 的 IR 图谱

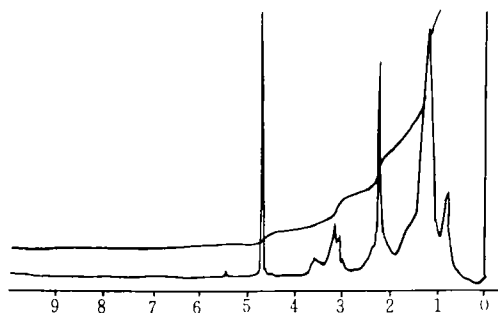


图 4 AHSB- I 的 NMR 图谱

2. 2. 4 十二烷酰胺丙基-3-羟丙基二甲基氯化铵的合成 在 2. 2. 2 中合成的中间体与表氯醇按 1 : 1 (mol/mol) 投料, 用盐酸调节 pH 在 6~9 之间, 反应温度控制在 30~50 C。测定季铵盐的生成量控制反应终点。产物为浅黄色透明粘稠液体, 得率 > 95%。IR: 3400~3100 cm^{-1} (O-H 伸展振动)、1630~1680 cm^{-1} (C=C 伸展振动, 酰胺带)、1560 cm^{-1} (酰胺带)、1470 cm^{-1} (C-N 振动)。

2. 2. 5 阳离子中间体法合成 AHSB- II 在 2. 2. 4 中合成的阳离子中间体与混合亚硫酸盐按 1 : 1. 05 (mol/mol) 投料, 在 90~100 C 下反应得浅黄色透明粘稠液体, 反应 3~5h 得率可达 90%。分析样品经乙醇重结晶。IR (图 5): 3400 cm^{-1} (O-H 伸展振动和 N-H 伸展振

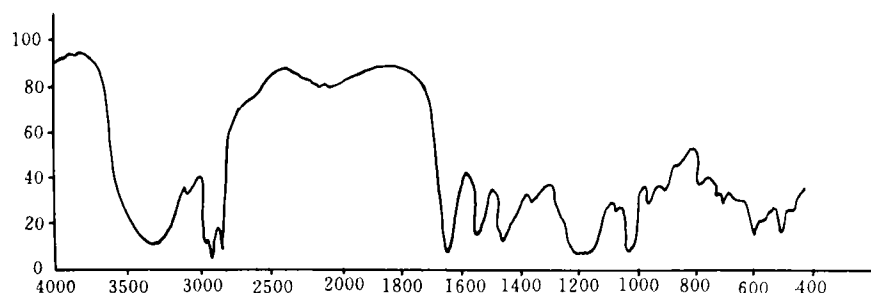


图 5 AHSB- II 的 IR 图谱

动)、 1650cm^{-1} 和 1560cm^{-1} (酰胺特征带)、 1200cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$ 伸展振动)及 1100cm^{-1} 附近(RSO_3^- 不对称振动)、元素分析(括号内为理论计算值):C 56.70(56.84);H 10.31(10.02);N 6.86(6.63).

2.3 乙氧基取代十二烷酰胺丙基磺基甜菜碱 EAHSB-1 的合成

2.3.1 单氯代聚乙二醇 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 的合成 将3ml 浓硫酸慢慢滴入4mol 精制过的氯乙醇中,充分混合后吸入压热釜内,搅拌下加入4mol 环氧乙烷, 80°C 下反应4h. 中和并滤去沉淀,常压蒸馏除去未反应原料. 粗产品经1m 玻璃环填料柱精馏收取 $71^\circ\text{C}/400\text{Pa}$ 单氯代二聚乙二醇, $104^\circ\text{C}/400\text{Pa}$ 单氯代三聚乙二醇及 $135^\circ\text{C}/400\text{Pa}$ 单氯代四聚乙二醇馏分. 产物用GC, TLC, IR, 元素分析等方法鉴定,部分分析结果见表1.

2.3.2 N-乙氧基取代-3-(N',N'-二甲基)丙胺的合成 使3mol N,N-二甲基丙二胺和300ml 无水乙醇的混合物微沸,滴入1mol 氯代聚乙二醇,反应1.5h. 中和滤去无机盐,回收低沸物. 粗品用1m 玻璃环填料柱精馏,分别收取 $107\sim 108^\circ\text{C}/666\text{Pa}$ 和 $122\sim 123^\circ\text{C}/666\text{Pa}$ 馏分,部分分析数据见表2.

表1 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 的分析结果

$\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
n_D^{25}	1.4400	1.4489	1.4562	1.4600
质量分数(GC)>	99.8%	98.9%	98.3%	
元素分析	C	35.73 (35.96)	40.59 (40.57)	
	H	7.20 (7.54)	7.91 (7.94)	
	Cl	28.42 (28.51)	21.33 (21.07)	
IR	$1125\sim 1115\text{cm}^{-1}$ (C-O 伸展振动)			

注:括号内为理论计算值

表2 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 的分析结果

$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$n=1$	$n=2$	
n_D^{25}	1.4620	1.4626	
质量分数(TLC)>	98.0%	98.0%	
元素分析	C	55.72 (55.78)	55.82 (56.05)
	H	12.44 (12.37)	11.83 (11.65)
	Cl	18.12 (18.58)	15.21 (14.53)
IR	$3500\sim 3300\text{cm}^{-1}$ (仲胺 N-H 伸展振动) $1680\sim 1640\text{cm}^{-1}$ (仲胺 N-H 变形振动) 1060cm^{-1} (C-O 伸展振动)		

注:括号内为理论计算值

2.3.3 3-(N'-乙氧基取代十二烷酰胺基)丙基二甲基胺的合成 将2.3.2中制得的中间体与十二酸甲酯按1:1(mol/mol)投料,并加入预先制备好的甲醇钠(25%,按体系质量的1.5%加入),在 $90^\circ\text{C}/2666\text{Pa}$ 下反应1h,粗品在乙醇和戊烷中重结晶,收率40%左右. IR: 3400cm^{-1} (O-H 伸展振动)、 $1670\sim 1630\text{cm}^{-1}$ (酰胺 I 带)、 1100cm^{-1} 附近(C-O 伸展振动). 元素分析(括号内为理论计算值): $n=1$, C 69.64(69.46);H 12.46(12.27);N 8.90(8.53). $n=2$, C 67.25(67.70);H 11.54(11.90);N 7.97(7.52).

2.3.4 丙磺酸中间体法合成 EAHSB-1 在2.3.3中合成的中间体与3-氯-2-羟丙磺酸按1:1(mol/mol)投料,在乙醇-水溶液中回流反应3h. 反应物冷却后加入适量碳酸钠继续回流反应若干小时,得粗产物. 用石油醚萃取后的水相蒸发至干,残余物用无水乙醇重结晶3次. 部分分析数据如下:IR 与图3类似, 3400cm^{-1} (O-H 伸展振动)、 $1670\sim 1630\text{cm}^{-1}$ (酰胺 I 带)、 $1090\sim 1050\text{cm}^{-1}$ (C-O 伸展振动)、 $1180\sim 1230\text{cm}^{-1}$ ($\text{S}=\text{O}$ 伸展振动). NMR 谱图与图4类似. 元素分析(括号内为理论计算值): $n=1$ (EAHSB-1-1), C 56.82(56.62);H 10.20(9.93);N 6.50(6.00). $n=2$ (EAHSB-1-2), C 56.30(56.44);H 9.66(9.87);N 5.90(5.48). 活性物分析:EAHSB-1-1>99.0%;EAHSB-1-2>99.0%.

3 讨 论

采用丙磺酸中间体和阳离子中间体两种方法合成了羟基磺基甜菜碱,产品得率均较高。特别是丙磺酸中间体法与文献相比,大幅度地提高了产品得率,并使反应能在有机溶剂或水体系中完成,大大提高了该条合成路线的工业可行性。在 50L 不锈钢釜中放大合成的 RHSB-Ⅱ,产率和性能各项指标仍然复现小试结果^[6]。

采用化学分析法测定 HSB 含量,复现性很好,并用 HPLC 校验了该法的准确性,实验结果(见表 3)表明 HPLC 分析结果与化学法基本一

表 3 化学法和 HPLC 法测定 HSB 含量

	RHSB- I (%)	RHSB- I (%)
化学分析法	84.1	45.0
HPLC 法	83.0	44.0

致,证明在实验室常规分析和工厂质检中采用化学分析法测定 HSB 含量是简便可行的。

参 考 文 献

- 1 Parris N et al. JAOCS 1976, 53: 60~63
- 2 Parris N et al. JAOCS 1977, 54: 294~296
- 3 方云. 合成新型磺基甜菜碱两性表面活性剂. [硕士学位论文]. 1985
- 4 Jiding Xia, Yun Fang et al. 4th International Surfactants Congress. Barcelona. Itali 1996
- 5 Jiding Xia et al. 3rd Cestio International Surfactants Congress & Exhibition: A World Market. Barbican Center, City of London 1992. 14
- 6 无锡轻工业学院,金陵石化研究院. 磺基甜菜碱的研制与应用. 1994. 12

The Syntheses of Hydroxylsulfobetaine Amphoteric Surfactants

Fang Yun Xia Jiding Liu Xuemin Zhou Shuguang

(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract Two routes for preparation of hydroxylsulfobetaines (HSB) were tested. Six products of long-chain aliphatic alkyl-, acyl- and N-substituted acyl HSB were synthesized from 3-chloro-2-hydroxypropylsulfonate intermediate or cation intermediate respectively. GC, TLC, IR, ¹H-NMR and elemental analysis were used to identify the structure and assess the purities of intermediates and final products. It was showed that high yields of HSB could be obtained by both of the above routes under suitable reaction conditions.

Subject-words Amphoteric surfactants; Betaine; Syntheses / Hydroxyl sulfobetaine amphoteric surfactans