

# 新型含硫阳离子表面活性剂 的合成与性能研究

蒋飞华 周镇江

(化学和化学工程系)

**摘要** 本文以高级脂肪醇为起始原料,合成了一种新型的含硫阳离子表面活性剂——硫翁盐(Sulfine)产物的结构与纯度由IR、 $^1\text{H}$ -NMR、TLC、EA等法加以分析鉴定。同时对产物的物理化学性能进行了研究。结果表明:此类阳离子表面活性剂的性能优良。

**关键词** 硫翁盐; 硫醚; 含硫阳离子表面活性剂

## 0 前言

含硫阳离子表面活性剂是指分子中含有 $-\text{S}^+$ -基团的表面活性剂,它最早是以杀菌剂的角色出现的<sup>[1]</sup>。早在1948年,Challenger和Simpson<sup>[2]</sup>就已从海藻中分离出来;随后,Vigneaucl V.D.和他的合作者<sup>[3,4ab]</sup>对它在生物学上作了研究,发现它在动物中充当一种甲基化试剂。业已证明,含硫阳离子表面活性剂在动植物的新陈代谢中起着极其重要的作用<sup>[5]</sup>。随着人们对它研究的深入,发现含硫阳离子表面活性剂广泛应用于纺织印染<sup>[6,7]</sup>、杀菌杀虫<sup>[8-11]</sup>、防锈防蚀<sup>[12,13]</sup>、有机合成<sup>[14]</sup>、采油<sup>[15]</sup>、洗涤剂<sup>[16]</sup>、化妆品<sup>[17]</sup>,乃至医药<sup>[18]</sup>、农业<sup>[19,20]</sup>、造纸<sup>[21]</sup>、电解<sup>[22]</sup>等行业。

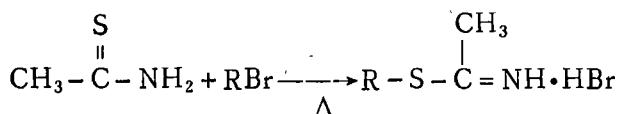
与含氮阳离子表面活性剂相比,含硫的有其独特性能。经研究,含氮含磷表面活性剂生物降解后,易使水过肥化,污染环境。含硫的却不存在这种问题。另外,人们发现在近期采油中使用的闭式注水采油新工艺易使设备腐蚀,经研究这是由硫酸盐还原菌引起的。目前油田普遍使用的杀菌剂为1227,由于长期使用,杀菌效果变坏,若采用含硫的阳离子表面活性剂杀菌,发现效果优于1227和一些常见的季铵盐<sup>[23]</sup>。

众所周知,金属腐蚀损失是惊人的。仅我国在1980年的损失就达140亿人民币之多<sup>[24]</sup>。金属防腐机理为:阳离子强烈吸附在金属表面,阻碍了水相对金属的侵蚀;此外,烷基对金属的遮盖也起作用。现在使用较多的防腐剂为含氮阳离子表面活性剂,但此类活性剂在强酸性环境中使用效果不佳,而含硫的却能在此种环境中使用<sup>[24,25]</sup>,其机理尚未清楚。

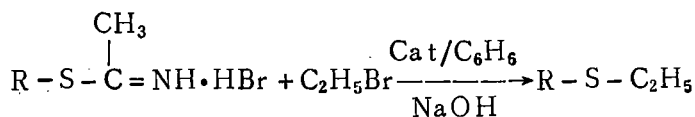
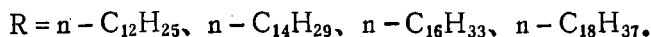
当然,此类表面活性剂特点不只限于以上几点(详见参考文献<sup>[26]</sup>)。由于含硫阳离子表

面活性剂结构上的特点,如立体障碍小,  $-S^+$ -基亲水性低,且它在许多方面应用效果能与季铵盐相比,加上它合成方法简单,不需高温,高压,因此,许多国家对它进行了研究,以美国和日本发表的专利文献居多,特别是美国,于80年代初已开发并批量生产此类表面活性剂<sup>[27]</sup>。我国在这方面尚未见诸报道。因此,开展含硫阳离子表面活性剂的研制和应用研究,有其现实意义。

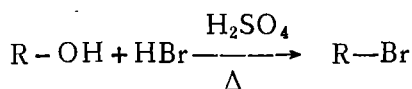
不论是含硫的阳离子,还是阴离子或是两性表面活性剂,都要先合成硫醚(Sulfides),然后,再与烷基化试剂(alkylating agent)反应制得<sup>[26,28]</sup>。硫醚合成方法有许多文献综述<sup>[29]</sup>和报道<sup>[30]</sup>。常用方法是硫醇在氢氧化钠存在下与卤代烷反应制得<sup>[31]</sup>,此法副产物连二硫醚量高达22%,产率也只有60%左右,虽然最近又有新法见报,但存在着不少问题,或是反应条件苛刻<sup>[32]</sup>,或是反应时间长<sup>[33]</sup>,或是试剂昂贵<sup>[34]</sup>。克服诸如此类缺点的首选技术为相转移催化(PTC)技术。此法的优点是:反应条件温和,操作方便,反应时间短,副产物少,特别是可用廉价试剂代替昂贵试剂。本文利用卤代烃与硫代乙酰胺反应的产物,在相转移催化剂、氢氧化钠存在下,与卤代烷反应来制备硫醚。反应式如下:



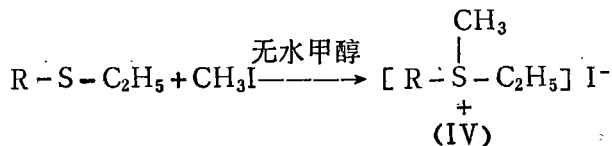
式中



其中的溴代烷可用下式制得:



含硫阳离子表面活性剂则利用制得的硫醚与碘甲烷反应制得:



合成的产品(IV)结构和纯度通过红外光谱、核磁共振、元素分析、薄层色谱等法给以鉴定。

最后,本文利用文献提供的方法,对合成的产品的物化性能进行了测定。测定结果表明:这是一类性能优良的阳离子表面活性剂。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

十二醇 CP 上试一厂

十四醇 CP 上试一厂

十六醇 CP 上试一厂

十八醇 CP 上试一厂

氢溴酸 AR 上试一厂

硫代乙酰胺 CP 太仓县化学工业公司实验室

碘甲烷 AR 上试一厂

## 1.2 分析测试方法与仪器

红外光谱 Shimadzu IR-400

核磁共振 EM-360

元素分析 燃烧法, 地质部中心实验室

表面张力 Shimadzu ST-1

临界胶束浓度 电导法 DDS-11A电导仪

泡沫性<sup>[36]</sup> 罗氏泡沫仪

## 1.3 实验方法

**1.3.1 溴代烷合成**<sup>[37-41]</sup> 于250ml圆底烧瓶中加入0.42mol氢溴酸, 12ml硫酸, 0.3mol脂肪醇, 加热回流5—6h。冷至室温, 分出溴代烷, 干燥、减压蒸出产物, 为无色液体。溴代烷得率、沸点、折光率见表1。

表1 溴代烷得率、沸点、折光率

| 产 物                                     | 得率(%) | 沸点(°C/Pa)                                     | 折 光 率               |
|-----------------------------------------|-------|-----------------------------------------------|---------------------|
| $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ | 87.0  | 132—134/799.9                                 | $n_D^{27} = 1.4572$ |
| $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{Br}$ | 89.1  | 180—181/2799.7, 156—158/933.7 <sup>[42]</sup> | $n_D^{32} = 1.4560$ |
| $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ | 88.5  | 188—190/1999.8                                | $n_D^{32} = 1.4589$ |
| $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$ | 88.7  | 214—216/1599.8, 210/1333.2 <sup>[43]</sup>    | $n_D^{32} = 1.4600$ |

**1.3.2 烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐合成**<sup>[44-47]</sup> 将等摩尔数的溴代烷和硫代乙酰胺相混于100ml圆底烧瓶中, 加热反应1h。冷却后, 产物用二氯甲烷、乙醚重结晶二次。结果见表2。

表2 烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐得率、熔点

| 产 物                                                                                         | 得率(%) | 熔点(°C) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
| $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-C-CH}_3$<br>$\parallel$<br>$\text{NH}\cdot\text{HBr}$ | 83.1  | 72—73  |
| $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-S-C-CH}_3$<br>$\parallel$<br>$\text{NH}\cdot\text{HBr}$ | 85.7  | 77—78  |
| $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-S-C-CH}_3$<br>$\parallel$<br>$\text{NH}\cdot\text{HBr}$ | 84.4  | 83—84  |
| $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-S-C-CH}_3$<br>$\parallel$<br>$\text{NH}\cdot\text{HBr}$ | 81.9  | 89—90  |

\*得率以溴代烷为基准

**1.3.3 硫醚合成<sup>[46,47]</sup>** 取烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐20mol, PTC适量, 苯20ml, 氢氧化钠溶液50g于平底烧瓶中。搅拌, 再加入溴乙烷、碳酸钠。待反应结束后, 分出油层, 经干燥, 蒸出硫醚, 硫醚得率(以烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐为基准)、沸点见表3。

表3 硫醚得率、沸点

| 产 物                                                 | 得率(%) | 沸点(°C/Pa)      |
|-----------------------------------------------------|-------|----------------|
| $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}_2\text{H}_5$ | 94.7  | 167—169/2399.8 |
| $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{SC}_2\text{H}_5$ | 96.3  | 164—165/ 266.6 |
| $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{SC}_2\text{H}_5$ | 93.1  | 180—183/ 533.3 |
| $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SC}_2\text{H}_5$ | 97.1  | 198—200/ 466.6 |

**1.3.4 含硫阳离子表面活性剂合成** 取碘甲烷90mmol, 硫醚35mmol于烧瓶中, 加热回流4h。冷却后, 在反应物中加乙醚, 后过滤分出沉淀。沉淀物用醇和醚重结晶2次。计算收率(以硫醚为基准), 并测其熔点。结果见表4。

表4 产物的收率、熔点

| 产 物                                   | 收率(%) | 熔点(°C) |
|---------------------------------------|-------|--------|
| $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{SI}$ | 77.0  | 64—65  |
| $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{SI}$ | 75.8  | 70—71  |
| $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{SI}$ | 78.1  | 76—77  |
| $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{SI}$ | 69.0  | 83—84  |

产物的结构与纯度由IR、<sup>1</sup>H-NMR、EA等法加以鉴定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物化性能

**2.1.1 表面张力、临界胶束浓度和克莱夫点** 我们知道, 一般常见的含氮阳离子表面活性

表5 表面活性剂的物化性能

| 产 品             | 测定温度(°C) | $\gamma_{\text{CMC}}$<br>(dyn/cm) | CMC<br>(mol/l)        | KP<br>(°C) |
|-----------------|----------|-----------------------------------|-----------------------|------------|
| $\text{C}_{12}$ | 30       | 30.4                              | $5.64 \times 10^{-3}$ | 26         |
| $\text{C}_{14}$ | 30       | 28.4                              | $1.40 \times 10^{-3}$ | 29         |
| $\text{C}_{16}$ | 60       | 28.0                              | $2.33 \times 10^{-4}$ | 41         |
| $\text{C}_{18}$ | 60       | 27.5                              | $6.58 \times 10^{-5}$ | 50         |

剂的表面张力在30dyn/cm以上, 而含硫的却较低。这可能是含硫的亲水基的亲水性较含氮的差, 极性头的立体障碍较含氮的少之故<sup>[48]</sup>, 也正因为这个原因, 才使含硫阳离子表面活性剂具有较低的CMC。

**2.1.2 泡沫性** 表6为含硫阳离子表面活性剂的泡沫性能测定结果。由表知  $C_{12}$ 、 $C_{14}$ 、 $C_{16}$  的泡沫性和起泡性都是比较好的。 $C_{18}$  差的原因可能是在测定温度下溶解度太小之故。

表6 合成表面活性剂的泡沫性能

| 表面活性剂    | 测定温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 泡沫高度(mm) |       |
|----------|--------------------------------|----------|-------|
|          |                                | 起始       | 5min后 |
| $C_{12}$ | 40                             | 183      | 181   |
| $C_{14}$ | 40                             | 172      | 169   |
| $C_{16}$ | 40                             | 164      | 160   |
| $C_{18}$ | 40                             | 26       | 20    |

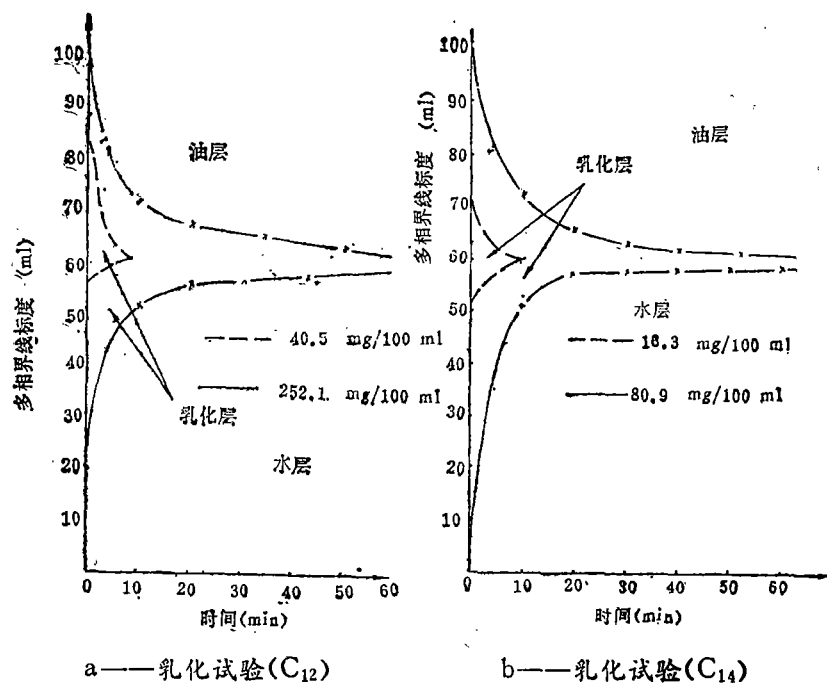
**2.1.3 润湿性** 我们采用帆布沉降法测定了合成产品的润湿性。结果见表7。

表7 合成产品的润湿性( $60^{\circ}\text{C}$ 、 $1.5\text{g/l}$ )

| 表面活性剂   | $C_{12}$ | $C_{14}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ |
|---------|----------|----------|----------|----------|
| 沉降时间(s) | 24.0     | 15.2     | 13.4     | 20.4     |

结果表明：润湿性好坏顺序为： $C_{16} > C_{14} > C_{18} > C_{12}$ 。这一结果与文献报道的离子性表面活性剂在温度较高情况下，以碳数为16的润湿性为最好相一致<sup>[49]</sup>，原因可能是此时表面活性剂的溶解度较大，降低溶液表面张力能力得以发挥之故。

**2.1.4 乳化性** 从下面图1可知，合成产品的乳化性顺序为 $C_{18}$ 最好，其次是 $C_{16}$ 、 $C_{14}$ ，最后为 $C_{12}$ 。链越长，乳化性越好。



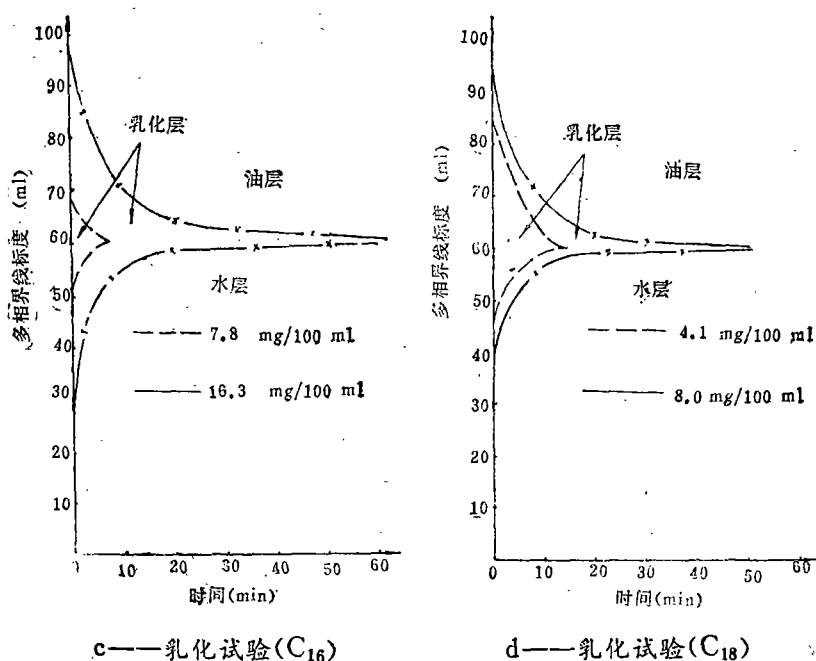


图1 合成产品的乳化性顺序

**2.1.5 抑菌性** 以金黄葡萄球菌为格兰氏阳性菌代表,大肠杆菌为格兰氏阴性菌代表。利用稀释法测得合成产品的最小抑制浓度(MIC)见表8。

表8 合成产品的MIC(ppm)

| 杀菌剂             | 金黄葡萄球菌 |     | 大肠杆菌 |      |
|-----------------|--------|-----|------|------|
|                 | 24h    | 48h | 24h  | 48h  |
| 五氯苯酚            | 26     | 26  | 80   | >130 |
| C <sub>12</sub> | 37     | 37  | 37   | 111  |
| C <sub>14</sub> | 4      | 4   | 4    | 4    |
| C <sub>16</sub> | 4.3    | 4.3 | 4.3  | 4.3  |
| C <sub>18</sub> | 22.8   | 45  | 45   | 45   |

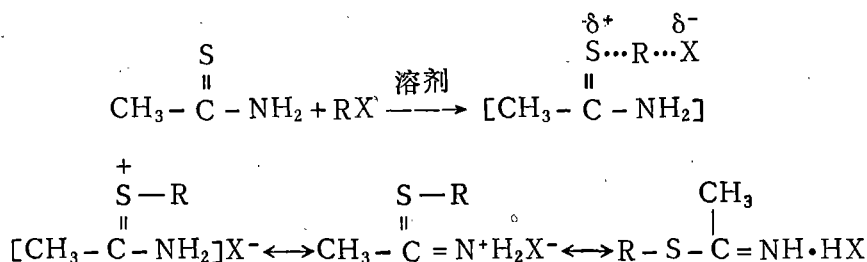
结果表明:除C<sub>12</sub>外,其余产品杀菌性均优于五氯苯酚。杀菌性最好的是C<sub>14</sub>、C<sub>16</sub>,这两只产品的杀菌性优于常见的季铵盐杀菌剂,见表9。

表9 一些季铵盐的MIC(ppm, Incubation Time 24h)<sup>[50]</sup>

| 杀 菌 剂                                                                                                                                      | 金黄葡萄球菌 | 大肠杆菌 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|
| C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl                                                                        | 5      | 500  |
| C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl                                                                        | 5      | 150  |
| C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl                                                                        | 5      | 500  |
| C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl                                                                        | 15     | 5000 |
| RN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -  Cl | 4      | 750  |

## 2.2 合成中的问题与讨论

**2.2.1 烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐** 标题化合物制备方法极其方便,只需等摩尔卤代烷和硫代乙酰胺混和加热1h即可,产率可达77%,其中卤代烷的碳数不大于4。反应历程如下<sup>[51]</sup>:



从历程看,  $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ 时反应速度较快,但考虑到下一步制硫醚时,碘的存在易使PTC中毒,故本文中 $\text{X}$ 取 $\text{Br}$ 。

由于烷基变大,溴代烷活泼性变差,因而须改变反应条件来提高产率。经实验,比较好的条件是用溴代烷作溶剂,反应温度为 $100^\circ\text{C}$ 。

### 2.2.2 硫醚

表10 利用PTC反应制备硫醚的收率表

| 试 验 号 | A     | B     | C     | D     | E     | 产率(%) |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1     | $A_1$ | $B_1$ | $C_1$ | $D_1$ | $E_1$ | 76.1  |
| 2     | $A_1$ | $B_2$ | $C_2$ | $D_2$ | $E_2$ | 81.7  |
| 3     | $A_1$ | $B_3$ | $C_3$ | $D_3$ | $E_3$ | 87.8  |
| 4     | $A_1$ | $B_4$ | $C_4$ | $D_4$ | $E_4$ | 89.6  |
| 5     | $A_2$ | $B_1$ | $C_2$ | $D_3$ | $E_4$ | 87.2  |
| 6     | $A_2$ | $B_2$ | $C_1$ | $D_4$ | $E_3$ | 83.6  |
| 7     | $A_2$ | $B_3$ | $C_4$ | $D_1$ | $E_2$ | 87.4  |
| 8     | $A_2$ | $B_4$ | $C_3$ | $D_2$ | $E_1$ | 89.3  |
| 9     | $A_3$ | $B_1$ | $C_3$ | $D_4$ | $E_2$ | 92.1  |
| 10    | $A_3$ | $B_2$ | $C_4$ | $D_3$ | $E_1$ | 88.3  |
| 11    | $A_3$ | $B_3$ | $C_1$ | $D_2$ | $E_4$ | 89.3  |
| 12    | $A_3$ | $B_4$ | $C_2$ | $D_1$ | $E_3$ | 91.2  |
| 13    | $A_4$ | $B_1$ | $C_4$ | $D_2$ | $E_3$ | 90.0  |
| 14    | $A_4$ | $B_2$ | $C_3$ | $D_1$ | $E_4$ | 93.3  |
| 15    | $A_4$ | $B_3$ | $C_2$ | $D_4$ | $E_1$ | 88.2  |
| 16    | $A_4$ | $B_4$ | $C_1$ | $D_3$ | $E_2$ | 90.8  |

所取因素水平如下:

$\text{NaOH}$   $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 。其中 $A_1 < A_2 < A_4 < A_3$ , 浓度范围在10%—70%之间。

$\text{C}_6\text{H}_6$  取四水平 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 、 $B_4$ 。其中 $B_4 < B_3 < B_2 < B_1$ , 体积范围在10—150ml之间。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  取四水平 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 。其中 $C_4 < C_3 < C_2 < C_1$ , 浓度范围在0.5—8m之间。

时间 取四水平 $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 。其中 $D_1 < D_2 < D_3 < D_4$ ,  $D_4 < 120\text{min}$ ,  $D_1 > 10\text{min}$ 。

烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐和溴乙烷摩尔比取三水平 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 。其中 $E_3 > E_2 > E_1$ , 范围在 $1:0.8-1:3.5$ 。

a. 判断诸因素对产率影响大小顺序 要决定影响大小顺序, 须计算出某一水平的平均值, 这样才能加以比较。平均值是指某一水平的各次实验值总和除以实验次数。计算结果见表11。

表11 各水平的平均值(%)

| 因素 | 水 平  |      |      |      |
|----|------|------|------|------|
|    | 1    | 2    | 3    | 4    |
| A  | 83.8 | 86.9 | 90.2 | 90.6 |
| B  | 86.4 | 86.7 | 88.2 | 90.3 |
| C  | 85.0 | 87.1 | 90.6 | 88.8 |
| D  | 87.0 | 87.6 | 88.5 | 88.6 |
| E  | 87.6 | 88.0 | 88.1 | /    |

因素A的极差为6.8

因素B的极差为3.9

因素C的极差为5.6

因素D的极差为1.6

因素E的极差为0.5

由此得到影响产率大小顺序为: A、C、B、D、E。最后得到较好反应条件为 $A_3B_4C_3D$   
 $E_3$ 。

试验中的最好条件 $A_4B_2C_3D_1E_1$ 、 $A_3B_1C_3D_4E_2$ 与上述得出的最好条件验证实验如下:

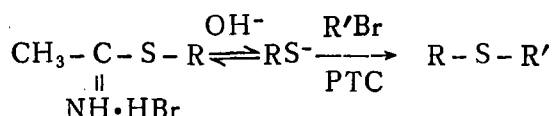
表12 较好条件的验证实验

| 试验条件              | 得率(%) |      | 平均得率(%) |
|-------------------|-------|------|---------|
| $A_4B_2C_3D_1E_4$ | 93.3  | 93.7 | 93.5    |
| $A_3B_1C_3D_4E_2$ | 92.1  | 92.4 | 92.3    |
| $A_3B_4C_3D_4E_3$ | 94.7  | 95.0 | 94.9    |

可见, 条件 $A_3B_4C_3D_4E_3$ 为最好。考虑实际情况, 最好条件可选用 $A_4B_2C_3D_1E_1$ 。

b. 各因素对硫醚产率影响的探讨

氢氧化钠 利用PTC技术合成硫醚机理如下:





随着浓度的提高,生成的 $RS^-$ 量增加,硫醚的产率也增加。但浓度越过一定值,副产物连二硫醚量也增加,从而使产率下降。

溶剂苯量影响



$Q^+$ 为催化剂阳离子。 $Y^-$ 为被萃取阴离子。

$[Y^-]_{\text{水相}}$ 在有机相溶剂量较少时较易萃取,这样使得产率比苯量大时高。

碳酸钠影响

萃取常数  $E_Q$  ( $E_Q = \frac{[Q^+X^-]_{\text{有机相}}}{[Q^+]_{\text{水相}}[X^-]_{\text{水相}}}$ ) 大小不仅受到溶剂体系影响,而且也受到

外加盐浓度影响。外加盐浓度增加,萃取常数也增加<sup>[52]</sup>,因而产率也增加。

时间和比例影响 由表11可知时间延长,有利于反应趋向完全;比例高,说明溴乙烷浓度大,产率也高。

c. 相转移催化中其他一些问题

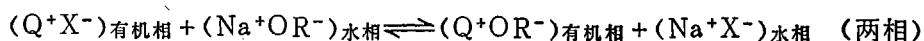
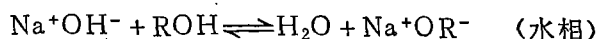
搅拌速度大小对实验结果重现性影响

相转移催化反应特点之一是反应速率与搅拌速度无关,但这一结论成立有一前提条件,即搅拌速度应大于破坏相界面两边之间浓度差所必须的最小转速<sup>[52]</sup>,超过这一速度对于反应速率不再有影响。曾发现采用标准的实验装置,在中性条件下,搅拌速度在200<sup>[53]</sup>、250<sup>[54]</sup>、300r/min<sup>[55]</sup>以上才能使实验结果有重现性;而在浓氢氧化钠存在下,为使实验结果有重现性,则所需的搅拌速度范围较大,如醇、氯代烷和NaOH/催化剂之间合成醚的搅拌速度只需80r/min<sup>[56]</sup>。对于本文中相转移催化反应的搅拌速度则需要有效得多的搅拌,这些差别可能与反应历程有关。

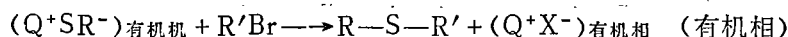
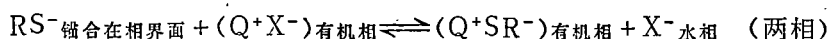
表13 搅拌速度对收率影响

| 搅 拌 速 率(r/min) | 收 率(%) |
|----------------|--------|
| 200            | 50.0   |
| 400            | 61.5   |
| 600            | 69.8   |
| 800            | 94.4   |
| 900            | 95.0   |
| 1000           | 94.7   |

醇、卤代烷、氢氧化钠在PTC条件下制醚的反应机理如下<sup>[56]</sup>:



烷基硫代亚胺酸酯、溴代烷、氢氧化钠,在PTC条件下制硫醚的反应机理如下:

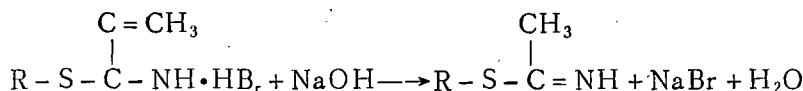


由于去质子是在相界面上进行的,此时的搅拌除维持破坏相界面两边的浓度梯度外,还用来产生足够多的相界面,产生足够多的 $\text{RS}^-$ 键合在相界面,这样才能使实验结果有重现性。因此,所需的搅拌速度较大:这里的“足够”是指在某一时刻所产生的 $\text{RS}^-$ 键合在相界面量能恰好被PTC全部萃取到有机相中,此时的搅拌速率叫最低搅拌速率,用 $r/\text{min}$ 表示。当搅拌速率高于 $r/\text{min}$ 时,产生的 $\text{RS}^-$ 键合在相界面量多于能被PTC转移到有机相的量,那么,搅拌速率再提高,对生成硫醚的速率也无多大影响。

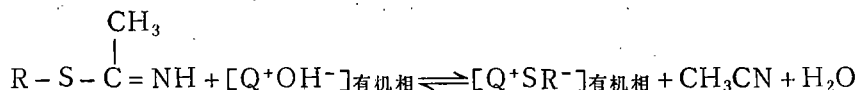
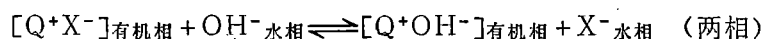
### 2.3 硫醇离子机理探讨

硫醇离子在反应中作亲核试剂,其产生机理可能有以下三种途径:

a. 烷基硫代亚胺酸酯氢溴酸盐是溶于水的,在氢氧化钠作用下生成不溶于水的亚胺

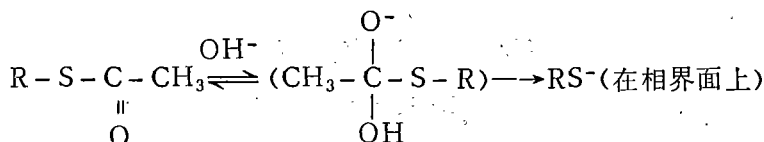
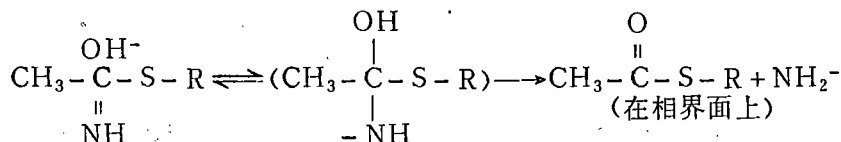


产生的亚胺在有机相中 $[\text{Q}^+\text{OH}^-]$ 作用下产生负离子:

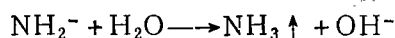


由于氢氧根的亲水性比卤原子强得多,因此,在萃取时难以与卤原子竞争,形成的 $[\text{Q}^+\text{OH}^-]_{\text{有机相}}$ 浓度应较低。并且,季铵氢氧化物在非极性溶剂中的溶解度很小<sup>[57,58]</sup>。因此,此种途径产生的负离子应很小。

b. 硫醇离子可能在相界面上产生

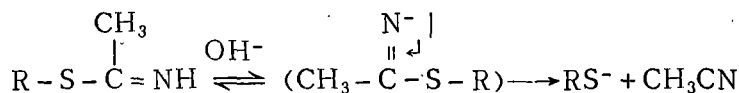


由于 $\text{NH}_2^-$ 碱性大于 $\text{OH}^-$ ,所以它易夺取水中的氢放出氨气。



在反应中, 用试纸检试未发现氨逸出, 故这一机理可能性不大。

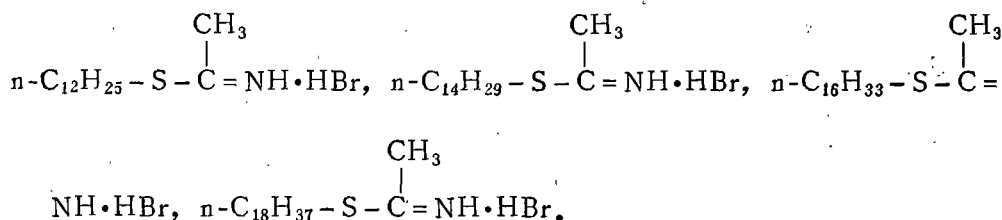
c. 考虑到硫代亚胺酸酯中跟氮相连的氢的  $Pk_a = 25^{[59]}$ , 已证实, 在PTC反应中, 浓氢氧化钠能将  $Pk_a$  在22—25之间这么弱的质子去掉<sup>[60]</sup>, 故形成硫醇离子机理可由下式表示。



由于在水层中未测过有否乙腈存在, 因此, 这种机理的可能性就无法确实。

### 3 结 论

a. 本文合成了国内外文献迄今尚未报道过的4个化合物:



b. 测定了合成的表面活性剂的表面张力, 临界胶束浓度, 泡沫性, 乳化性, 润湿性。结果表明, 这是一类性能优良的阳离子表面活性剂。

c. 合成的表面活性剂对杀死或抑制格兰氏阳性菌, 其效果与常见的季铵盐相当。但对杀死或抑制格兰氏阴性菌, 其效果优于常见的季铵盐表面活性剂, 表现在用量极低, 所需浓度不超过45ppm。

d. 本文发展了制备硫醚的方法, 产率高(大于79%), 时间短, 副产物少, 并得出一组制备硫醚的优化条件。

### 致 谢

本文曾得到有机教研室老师, 86届学生王武同学的帮助, 在此谨表谢意。

### 参 考 文 献

- 1 Fr P 840778
- 2 Challenger F and Simpson M. J Chem Soc, 1948; 1591
- 3 Vigneaud V DV, Moyer A W and Chandler J P. J Biol Chem, 1948; 174: 477
- 4 Man G A. J Biol Chem, 1984; 174: 381  
Man G A. Ibid; 1984; 176: 1037

- 5 Stiring C J M, John Wileyer. The Chemistry of the Sulfonium Groups 1981: 704
- 6 U S P 4292035
- 7 U S P 4678473
- 8 J P 57, 407621
- 9 U S P 4437874
- 10 E P 115466
- 11 U S P 4753961
- 12 U S P 3996147
- 13 Fr P 2245781
- 14 同 (5) 673
- 15 U S P 3668137
- 16 B P 1,549648
- 17 U S P 3864474
- 18 J P 60,04165
- 19 U S P 4437874
- 20 U S P 4464194
- 21 E P 0921
- 22 B P 1496224
- 23 Fr P 246774
- 24 U S P 4746781
- 25 U S P 3959177
- 26 蒋飞华, 周镇江. 含硫阳离子表面活性剂
- 27 U S P 484182
- 28 U S P 2813898
- 29 a: Sandler S R. Organic Functional Group Preparations. New York: Academic Press, 1968: 3860  
b: Peach M E. The Chemistry of the Thiol Group. New York: Interscience Press, 1974: 163
- 30 Shizuo F and Shoji K. Bull Chem Soc Jpn, 1985, 58: 2429
- 31 Wagner R B, John Wiley. Synthetic Organic Chemistry. New York, 1953 787
- 32 Vijay M, J Org Chem, 1989, 54(17): 4146
- 33 J P 89,132577
- 34 Moritn H. Jatraredron Lett, 1987, 28(38): 4373
- 35 Dehmloew E V. Phase Transter Catalysis Verlag Germany. 1980: 2
- 36 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析. 轻工业出版社, 1988: 460
- 37 同 (36) 462
- 38 根来健二, 林幸雄. 工化, 1976, 12: 1899
- 39 Sigh H and Cheema A S. Indian J Chem, 1975, 13: 036

- 40 Singh H and Singh P. Indian J Chem Sect 13, 1985; 24: 131
- 41 Singh H. Ibid, 1983; 22: 484
- 42 Hammerschmidt H. Chem Ber, 1978; 111: 2445
- 43 Mukarjee P. J Am Chem Soc, 1955; 77: 2937
- 44 Sihio and Pieno I. Gazz Chim Ital, 1950; 80: 180
- 45 Reid R E. Org Chem, 1930; 45: 1968
- 46 U S P P2779781
- 47 Fnnpat 40462
- 48 Weil J K. J Am Oil Chem Soc, 1959; 34: 439
- 49 Kakosza M. Appl Chem, 1975; 43: 439
- 50 Lawrence C A. Cationic Surfactants. New York: Jnngarman, 1974: 246
- 51 Reid E E. Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, New York: Chemical Publishing Co, 1962: 77
- 52 同 (35) 32
- 53 Babayan A T, Obshch Zh. Khim, 1954; 24: 1887
- 54 U S P 2838491
- 55 Makosza M. ROCZ Chem, 39: 123
- 56 Ereedman H H. Tetrahedron Lett, 1975; 3251
- 57 同 (35)48
- 58 Finn Pat 40462
- 59 Gorden A J. The Chemist's Companion. Handbook of Practical Data, Techniques and References. New York: Wiley-Interscience, 1972: 60
- 60 同 (35) 44

## The Synthesis of New Cationic Surfactant Containing Sulfur and A Study on Physico-Chemical Properties

Jiang Feihua    Zou Zhengjiang

(Dept of Chem and Chem Eng)

**Abstract** A new type of cationic surfactant was synthesized, based on high fatty alcohols, Which is called sulfine. The structure and purity of products were authenticated with IR, <sup>1</sup>H-NMR, TLC and EA. Mean while, the physico-chemical properties of products were studied. The results showed that the properties of cationic surfactant containing sulfur were excellent.

**Keywords** Sulfine; Sulfide; Cationic surfactant containing sulfur