

两性表面活性剂(羧甲基) 十二烷基二甲基铵氯化物的合成

方云 卿萍

(化学与化学工程系)

摘要 制备了(羧甲基)十二烷基二甲基铵氯化物(Ⅲ),对其进行了结构分析和纯度鉴定。用均匀设计法考察了反应条件对产率的影响,在此基础上找出了试验范围内的适宜工艺条件。

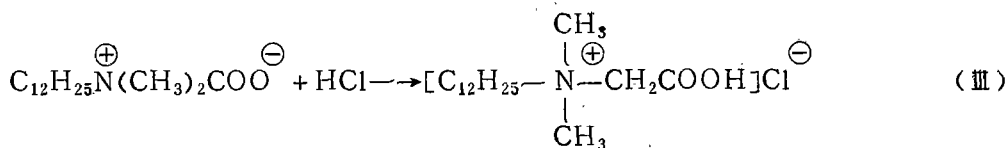
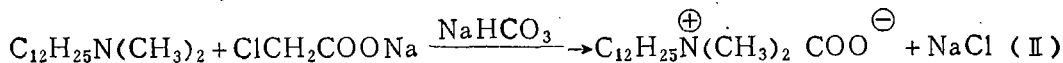
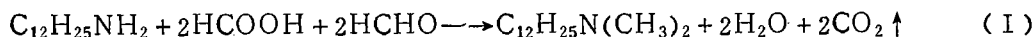
关键词 两性表面活性剂;合成

0 引言

两性表面活性剂是近年来发展较快的一大类表面活性剂,由于其性能独特,具有良好的耐酸、碱及电解质的能力,优良的杀菌、消毒、抗静电、柔软、去污等综合性能,因而在化妆品、纺织、医药、个人卫生用品工业中得到广泛应用。

羧基甜菜碱两性表面活性剂对皮肤温和、对眼睛无刺激,在毛发上有一定的附着力,且与阴、阳离子配伍性优秀,抗硬水能力较强,这些特性使其成为洗涤用品配方中的优良选择。

本研究旨在制备(羧甲基)十二烷基二甲基铵氯化物(Ⅲ)纯品,对之进行鉴定,并探索预定合成路线中的适宜工艺条件。反应式如下:



1 实验部分

2.1 原料

十二烷基胺(LA, 使用前经蒸馏处理, 收集134—135°C/15mmHg馏分)、甲酸(CP)、甲醛(AR)氯乙酸钠(CP)。

2.2 测试方法

红外光谱仪为Shimadzu IR-440; 核磁共振仪为FX-90Q; 气相色谱仪为103型GC; 界面张力仪为JzhY1-180界面张力仪; 熔点测定用WL-1显微熔点测定仪。

2.3 二甲基十二烷基胺(I)的合成

本实验用正交试验法考察反应条件对产物(I)得率的影响, 选取适宜条件报道如下:

在装有测温、滴液装置、机械搅拌的反应器中加入十二烷基胺14.8g(0.08mol), 依次缓慢滴入甲酸14.2ml(0.32mol)、甲醛15.2ml(0.20mol), 滴加过程中温度控制在45°C左右。滴加完毕, 改回流装置, 在95—97°C下反应6.5h(反应至无气体出现约需4h, 再回流2.5h)。粗产物为浅黄色透明液体。

在粗品中加入氢氧化钠水溶液调至碱性, 加入过量对甲苯磺酰氯。除去下层固体杂质, 混合液用50ml石油醚(30—60°C)分两次萃取。醚层用1mol/L盐酸溶液调至酸性。分出水层, 用氢氧化钠溶液调至碱性, 用100ml石油醚(30—60°C)分两次萃取。蒸去溶剂干燥至恒重。精制品为无色透明液体, 得率85.5%。

中间体I在用于下步合成前再经蒸馏处理, 收取118—120°C/4mmHg馏分。

2.4 (羧甲基)十二烷基二甲基铵氯化物(Ⅲ)的合成

在装有测温、滴液装置、机械搅拌的反应器内加入12.8g(0.06mol) I, 将一定量氯乙酸钠(表1)溶于20ml水, 1g碳酸氢钠溶于10ml水, 依次缓慢滴入反应器中。缓慢升温, 在指定温度、时间下反应(表1)。产物为无色透明微粘液体。

产物中加入盐酸调节pH2—3, 慢慢有片状晶体析出, 放置过夜。抽滤得白色片状晶体。用丙酮重结晶。干燥至恒重, 计算产率。各种反应条件下的产率列于表1。

分析用样品再经乙醇重结晶。

表1 合成产物Ⅲ的均匀设计表 $U_8(8^6)$

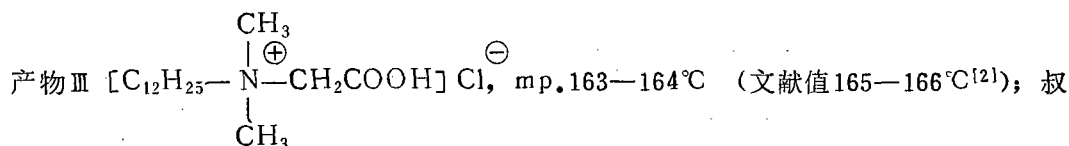
	$\frac{\text{ClCH}_2\text{COONa}}{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2}$	反应时间	反应温度	得率
	(mol/mol)	(h)	(°C)	(%)
1	1.05	3	90	80.5
2	1.05	5	85	72.6
3	1.10	3	80	67.8
4	1.10	5	75	83.4
5	1.15	2	90	67.2
6	1.15	4	85	74.3
7	1.20	2	80	65.8
8	1.20	4	75	75.9

2 结果与讨论

2.1 中间体 I 的表征

$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$, 折光率 $n_D^{20} = 1.4372$ (文献值 $n_D^{20} = 1.4362^{[1]}$)。其红外光谱图 (NaCl 盐片涂片) 与该物质的 Sadtler 标准红外光谱图完全一致, 在 2800cm^{-1} 处出现 N- CH_3 基团中 C-H 键振动吸收峰, 同时在 1460cm^{-1} 处出现 C-N 振动吸收峰。气相色谱图亦出一单峰, 证明纯度很高。

2.2 产物 III 的表征



胺特征检定^[3]呈负性; CMC 为 2.04×10^{-3} (mol/L), 且 $\gamma-\lg C$ 曲线上无最低谷点^[4]。

产物 III 的红外光谱图 (KBr 压片) 见图 1, 羧基甜菜碱中 C-N 键吸收峰发生位移 (1470cm^{-1}) 并有变形, 3400cm^{-1} 出现 -OH 伸展振动, 并分别在 1620cm^{-1} 及 1380cm^{-1} 出现与羧基有关的伸展振动。

产物 III 的 $^1\text{H-NMR}$ 图 (内标 TMS, 溶剂 D_2O) 见图 2。从图 2 及表 2 的数据可见, 除少量重

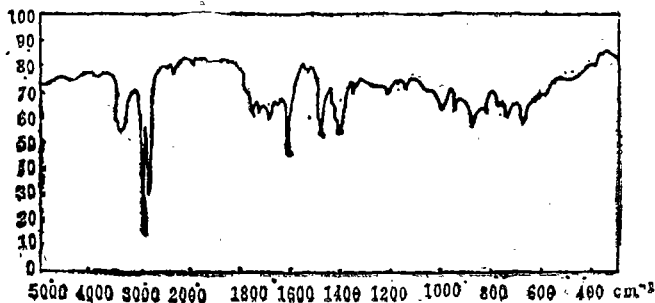


图 1 产物 III 的红外光谱图

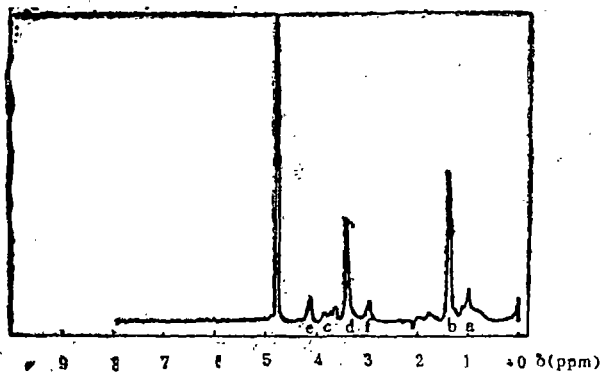


图 2 产物 III 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

结晶溶剂乙醇未赶净外，各质子群预计出峰位置与实验相符，各质子群的积分高度与理论值完全一致，因此断定产物很纯。

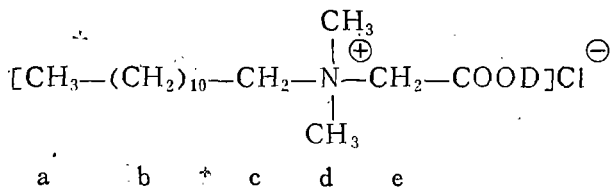


表2 产物Ⅲ的¹H-NMR图谱解析

质子峰	化学位移δ(ppm)	积分高度比*
a	1.00	3
b	1.40	20
c	3.60—3.76	2
d	3.44	6
e	4.08	2
f (乙醇溶剂)	2.98	0.6

*积分高度以H为1计

2.3 反应条件对产物Ⅲ得率的影响

为了减少实验次数，又不影响准确性，本实验采用均匀设计。此法只考虑将实验点充分均匀分散，不象正交试验法那样同时兼顾整齐可比。若试验的目的只是要寻找一个较优的工艺条件，则可直接从试验点中挑一个指标最好的。大量试验已证明了这一点^[5]。

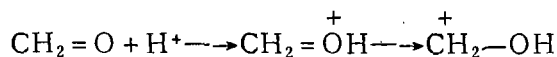
在I与氯乙酸钠的反应中，确定叔胺的用量，拟定氯乙酸钠投料量、反应时间和反应温度三个变化因素，分别取4个水平，按均匀设计表U₈(8⁶)安排实验(见表1)，从表中可以看出，适宜合成条件为：

ClCH ₂ COONa/C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₂	1.1(mol/mol)
反应时间	5h
反应温度	75℃
产率	83.4%

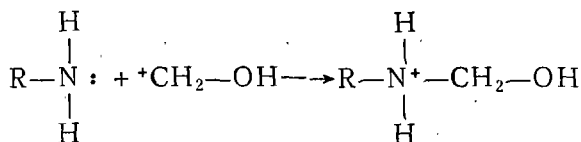
2.4 反应机理探讨

伯胺和甲醛在甲酸存在下的烷基化反应可能具有下述机理：

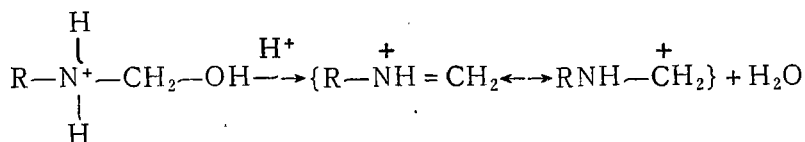
首先甲醛在酸性催化剂甲酸存在时与质子结合，生成比甲醛亲电性更强的⁺CH₂-OH



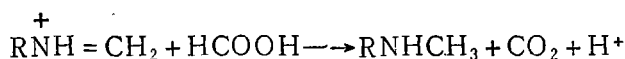
伯胺的N原子上具有一对孤对电子，因而很容易被亲电试剂⁺CH₂-OH进攻



然后在酸性条件下失水

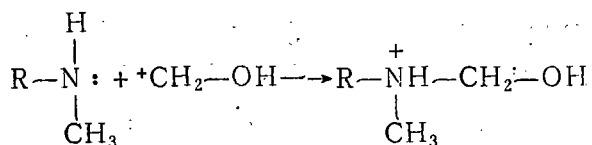


若在体系中有烯醇式物质存在,生成的中间体 $\text{RNH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 就将与之发生Mannich反应。中间体 $\text{RNH}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 的N原子上带有正电荷,在甲酸这一还原剂存在下得电子被还原。

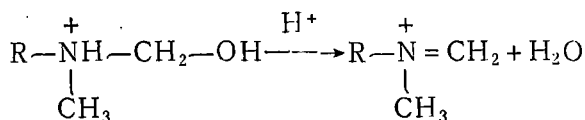


由于伯胺中N原子上两个H原子是对称的,在过量甲基化试剂(甲醛)和酸性催化剂(甲酸)存在下,反应不易停留在上一步,生成的仲胺将进一步反应生成叔胺。同时,已经取代上的甲基的推电子效应,使得仲胺N原子上的电子云密度比伯胺N原子上的电子云密度更大,因而碱性更强,有利于亲电试剂的进攻而发生进一步的烷基化。本实验证实了该点推论,对叔胺反应产物的分离提纯实验证明由该法得到的产物主要为叔胺,基本不含仲胺。

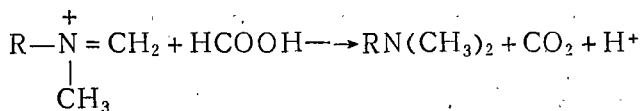
甲醛得质子形成的 $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$ 再次进攻仲胺上的N原子



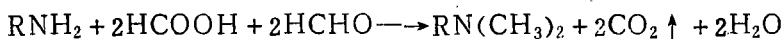
然后在酸性条件下失水



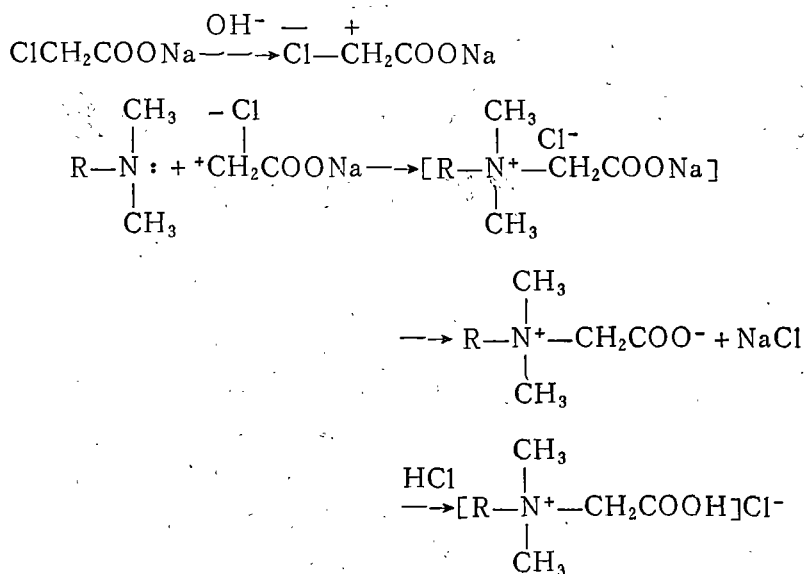
最终被甲酸还原生成目的产物 I



因此,反应的总方程式可以写成:



叔胺与氯乙酸钠在弱碱性条件下反应生成羧基甜菜碱的反应比较简单,按下述方式进行:



参 考 文 献

- 1 张铸勇等. 精细化工. 1987; 4(4,5): 52
- 2 Beckett A H et al. J Pharm Pharmacol 1963;15: 422
- 3 陈耀祖. 有机分析. 高等教育出版社, 1981;369
- 4 表面活性剂国际标准. 轻工业出版社, 1984
- 5 方开泰. 应用数学学报, 1980;3(4): 363

The Synthesis of An Amphoteric Surfactant (Carboxymethyl) Dodecyldimethylammonium Chloride

Fang Yun Qing Ping

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract (Carboxymethyl) dodecyldimethylammonium chloride(III) is prepared and identified. Effects of reaction conditions on yields are examined by evendesign and optimum technical conditions are found.

Keywords Amphoteric surfactants; Synthesis