

碘化钾催化合成 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵的研究

彭 霏, 蔺 丽, 方能虎

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要:以环氧氯丙烷(EPIC)和三甲胺(TMA)为原料,碘化钾为催化剂,在乙醇介质中常温下合成了高活性醚化剂 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)。采用正交实验法考察了反应温度、物料配比、催化剂用量和反应时间对产品收率的影响。GTA 最佳合成工艺条件为: $n(\text{EPIC}):n(\text{TMA}):n(\text{KI})=1:0.3:0.02$,反应温度 20℃,总反应时间 4 h,在此优化条件下收率可达 87.1%。

关键词:碘化钾;催化;合成;2,3-环氧丙基三甲基氯化铵

中图分类号:TQ217

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0066-02

Study of catalytic synthesis of 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride by potassium iodide

PENG Fei, LIN Li, FANG Neng-hu

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: 2,3-Epoxypropyl trimethyl ammonium chloride (GTA) is synthesized at normal temperature using epichlorohydrin and trimethylamine as raw materials and potassium iodide as catalyst in the presence of ethanol. Various factors influencing the yield are investigated by orthogonal experiments. The optimal reaction conditions are obtained as follows: $n(\text{EPIC}):n(\text{TMA}):n(\text{KI})=1:0.3:0.02$, reaction temperature of 20℃, 4 hours of total reaction time. The yield of 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride can be up to 87.1% under such conditions.

Key words: potassium iodide; catalysis; synthesis; 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride

2,3-环氧丙基三甲基氯化铵由于分子中含有季铵离子和活性环氧基使其成为重要的精细化工中间体,如作为季铵型阳离子醚化剂,对淀粉、纤维素、木质素、壳聚糖等进行化学改性。改性后的产品为可生物降解的季铵型阳离子高分子化合物,广泛应用于各领域^[1-4],如将其与高级脂肪酸或高级脂肪醇反应可制得能生物降解的酯类或醚类阳离子型表面活性剂^[5],用于抑菌剂、抗静电剂、相转移催化剂及织物柔软剂等;若将其引入到反应性单体中可制成阳离子型^[2]或两性离子型单体,用于色谱分离中整体柱的制备^[6]等。现有文献报道的合成方法有:用三甲胺气体与环氧氯丙烷反应^[7]、用三甲胺的水溶液与环氧氯丙烷反应^[2,8]、用三甲胺盐酸盐的水溶液与环氧氯丙烷反应^[9]。这些方法中有的气体通入难以控制,且需要大量酸吸收尾气,有的由于副反应多使产品收率低,且难以得到白色结晶,往往得到黏稠液体,给后处理和使用带来不便。笔者采用三甲胺的乙醇溶液,在碘化钾的催化下与环氧氯丙烷反应制得 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,该方法之前未

见报道。实验表明该方法工艺简单,反应速度快,产品收率高、纯度好。

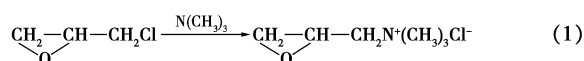
1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

环氧氯丙烷、33.0%三甲胺乙醇溶液、碘化钾、丙酮等,均为 AR 级。上海华岩仪器设备有限公司 WRS-1A 数字熔点仪、日本岛津公司 PE 2400 Series II CHNS/O 元素分析仪、美国 Nicolet 公司 Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪(IR)、美国 Varian 公司 MERCURYplus400 核磁共振波谱仪(¹H-NMR)。

1.2 环氧丙基三甲基氯化铵的合成

合成反应如下:



将装有温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗的三口瓶置于冰水浴中,加入 26.1 mL(0.33 mol)环氧氯丙烷、1.1 g 碘化钾后启动磁力搅拌 15 min,再从恒压滴液漏斗中滴加 7.9 mL(0.1 mol)三甲胺醇溶液,1 h 内加完。控制温度 20℃继续搅拌反应 3 h,反应

结束后立即进行减压蒸馏,控制体系温度为 30℃ 左右,并不断调整压力,保证在 1.32 ~ 3.95 kPa。当蒸馏瓶内液体很少时,停止减压蒸馏,将蒸馏瓶放入冰水浴中迅速冷却,抽滤(用氮气保护),并以丙酮迅速洗涤产物 3 次,回收丙酮,将所得固体放入常温真空干燥器中,干燥后即得到白色晶体 13.2 g 左右。密封后放入干燥器中保存备用。产品为极易潮解的白色晶体,使用数字熔点仪测得熔点 138.2 ~ 139.7℃ (文献值 140℃^[8])。

IR 谱(KBr 压片): 3 018.39、2 975.45(C—H 键伸缩振动吸收); 1 382.54、1 473.06(—CH₂—中 C—H 弯曲振动吸收); 1 073.10(C—O—C 的伸缩振动吸收); 1 108.05(C—N 伸缩振动吸收)。

¹H-NMR 谱(D₂O 为溶剂, TMS 为内标), δ: 3.135 [s, 9H, —N(CH₃)₃]; 3.45 ~ 3.50(m, 1H, —CH—O); 2.956、3.155 (d, 2H, —CH₂—O); 3.045、3.817 (q, 2H, —CH₂—N)。

元素分析结果(括号内为计算值), %: C 47.34 (47.53)、H 10.01 (9.31)、N 9.35 (9.24)、O 10.84 (10.55)。

2 合成条件的优化

为了探索最佳合成条件,在初步实验的基础上,采用 L₉(3⁴) 正交表进行实验,对影响产品收率的环氧氯丙烷与三甲胺物质的量比(A)、催化剂用量(B)、反应温度(C)和总反应时间(D)4 种因素进行考察,实验时每次都采用 26.1 mL(0.33 mol)环氧氯丙烷,各因素的水平如表 1,实验数据及结果分析如表 2。

表 1 正交实验因素水平表

水平	因素			
	A	B/mol	C/℃	D/h
1	1:0.2	0.01	15	3
2	1:0.3	0.02	20	4
3	1:0.4	0.03	25	5

表 2 正交实验的水平与结果分析

序号	A	B	C	D	收率/%
1	1:0.2	0.01	15	3	68.0
2	1:0.2	0.02	20	4	86.7
3	1:0.2	0.03	25	5	84.6
4	1:0.3	0.01	20	5	82.2
5	1:0.3	0.02	25	3	83.4
6	1:0.3	0.03	15	4	86.6

7	1:0.4	0.01	25	4	74.8
8	1:0.4	0.02	15	5	77.5
9	1:0.4	0.03	20	3	75.1
k ₁	79.8	75.0	77.4	75.5	
k ₂	84.1	82.5	81.3	82.7	
k ₃	75.8	82.1	80.9	81.4	
R	8.3	7.5	3.9	7.2	
最佳组合	A2	B2	C2	D2	

由表 2 可以看出,极差 R 的大小顺序是: A > B > D > C, 各因素对产品收率的影响为: 反应物物质的量比 > 催化剂用量 > 反应时间 > 反应温度, EPIC 既为反应物, 又充当反应介质, 故其用量对该亲核取代反应的影响程度最大; 每种因素的 3 个水平平均值中都是水平 2 的最大, 所以最优组合为 A₂B₂C₂D₂, 亦即环氧氯丙烷、三甲胺与碘化钾的物质的量的比为 1:0.3:0.02, 反应温度 20℃, 反应时间 4 h。在此优化条件下平行实验 3 次, 平均收率为 87.1%, 可见碘化钾对三甲胺与环氧氯丙烷的反应具有较好的催化作用。KI 可催化该反应, 因为 I⁻ 既是强的亲核基团, 又是强的离去基团, 反应过程中 I⁻ 与环氧氯丙烷反应部分生成环氧碘丙烷, 这有利于三甲胺分子中的 N 原子对 C—I 键的进攻, 加速反应; 但 I⁻ 浓度过大, 由于 C—I 键上碳周围会吸引大量 I⁻ 从而阻碍了 N 原子的进攻, 影响反应进行。

参考文献

- [1] 衣洪筑, 丁峰, 辛峰, 等. 3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵的合成进展[J]. 精细化工, 2003, 20(12): 742-745.
- [2] 周效金. 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵的合成和油田化学应用[J]. 石油与天然气化工, 1994(2): 115-119.
- [3] 梁亚琴, 胡志勇, 曹端林. 阳离子化羟乙基纤维素醚的合成与溶液性质[J]. 日用化学工业, 2006, 36(4): 213-215.
- [4] 林友文, 林青, 蒋智清, 等. 羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖的制备及其吸湿、保湿性能[J]. 应用化学, 2002, 19(4): 351-354.
- [5] 刘亚妮, 杨建洲, 彭蕾. 月桂酸阳离子酯表面活性剂的合成与性能[J]. 日用化学工业, 2009, 39(3): 159-161.
- [6] Jiang Zhengjin, Reilly J, Everatt B, et al. Novel zwitterionic polyphosphorylcholine monolithic column for hydrophilic interaction chromatography[J]. J Chromatogr A: 2009, 1216(12): 2439-2448.
- [7] 杨建洲, 林里, 汪利平, 等. 高效活性醚化剂 GTMAC 的合成与性质[J]. 精细化工, 2004, 21(7): 550-556.
- [8] 施来顺, 郭波, 薛玉涛, 等. 环氧丙基三甲基氯化铵中间体的合成研究[J]. 石油沥青, 2004, 18(6): 15-18.
- [9] 刘泽民, 张玉清, 王静刚, 等. 相转移自催化法合成 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2006, 27(6): 93-95. ■