

含杂环多长碳链表面活性剂的合成及性能

张青山, 张辉淼, 郭炳南

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:以对苯二酚为原料, 经 Mannich 反应制得含杂环中间体 **1**、**2**, 进一步与长链卤代烷反应制得 3 种含杂环的多链表面活性剂 **3**、**4**、**5**。表面活性分析显示 **3**、**4** 可作为润湿剂、分散剂和消泡剂等。

关键词: 对苯二酚; Mannich 反应; 表面活性剂; 表面活性

中图分类号: O627

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)02-0043-02

Synthesis and properties of surfactants containing heterocycles with multi long carbon chains

ZHANG Qing-shan, ZHANG Hui-miao, GUO Bing-nan

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Intermediates **1** and **2** containing heterocycles were synthesized from hydroquinone via Mannich reaction. Surfactants **3**, **4**, **5** with two more chains were prepared from **1** or **2** with long chain alkyl halide. And the surface activity study shows **3**, **4** may be used as a wetting agent, dispersant and defoamer agent etc..

Key words: hydroquinone; Mannich reaction; surfactant; surface activity

对苯二酚与吗啡啉和甲醛的 Mannich 缩合产物 **1**, 是有效的杀菌剂和杀虫剂成分。它具有抗氧化特性, 可作为染料中间体。笔者以 1-甲基哌嗪代替吗啡啉合成了中间产物 **2**, 它也具有类似的杀菌、杀虫功能。**1** 与卤代烷、烷基硫酸酯反应得到的季铵盐, 可用作洗涤剂、润湿剂和乳化剂。**1** 与有机酸或无机酸, 如乳酸、乙酸、油酸、磷酸和盐酸作用会形成可溶于水的盐, 这些盐可用作消毒剂^[1]。将 **2** 与卤代烷反应得到新的季铵盐 **3**、**4**, 经表面活性测定, 也具有上述性质。另外将 **1** 与卤代烷在碱存在下反应生成了一种新的非离子双链表面活性剂 **5**。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

XT4A 熔点测定仪(温度计未校正)。核磁共振氢谱(¹H-NMR)用 Bruker DMX 200(ωB)型核磁共振谱仪测定, 四甲基硅烷作内标。元素分析仪器为 Elementar Vario EL。所用试剂均为化学纯或分析纯。

1.2 产物 **1**、**2** 的合成

产物 **1**、**2** 的结构见图 1。**1** 的合成见参考文献[2]。**2** 的合成步骤^[3-4]为: 向三口瓶中加入对苯二酚 2.75 g(0.025 mol)、1-甲基哌嗪 8.31 mL(0.075 mol)和乙醇 8 mL。通入 N₂, 搅拌下滴加 37%(质量

分数)甲醛水溶液 8.11 mL(0.1 mol)。加完后, 升温至回流反应 3 h。冷至室温, 过滤, 得白色固体。乙醇重结晶得无色晶体 7 g, 产率 84%。熔点 210 ~ 212℃。元素分析: 实验值(%) N 16.76, C 64.57, H 8.60; 理论值(%) N 16.75, C 64.64, H 9.04。

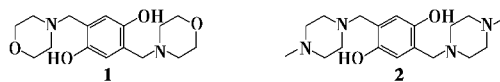


图 1 产物 **1**、**2** 的结构

1.3 产物 **3**、**4** 的合成

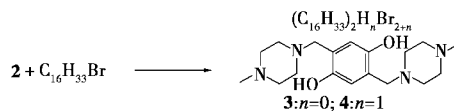


图 2 产物 **3**、**4** 的合成

向三口瓶中加入溴代十六烷 9.16 mL(0.03 mol), 无水乙醇 40 mL。搅拌下, 加入产物 **2** 3.34 g(0.01 mol), 升温至回流反应 45 h。冷至室温, 过滤得白色粉末, 乙醇洗涤, 干燥后得产物 **3** 共 9 g, 产率 95%。元素分析: 实验值(%) N 6.53, C 61.04, H 9.69; 理论值(C₅₀H₉₆N₄O₂Br₂) N 5.93, C 63.54, H 10.24。

与上述条件相似, 改变溴代十六烷的加入量为

15.3 mL(0.05 mol),得到产物 **4**。元素分析:实验值(%)N 6.10, C 59.93, H 9.71;理论值($C_{50}H_{97}N_4O_2Br_3$)N 5.46, C 58.53, H 9.53。

1.4 产物 **5** 的合成

向三口瓶中加入 0.924 g **1** (3 mmol), 2.2 mL 溴代十六烷(7.2 mmol)和 15 mL 乙醇。升温至 80℃, 搅拌, 滴加 KOH 和 KI 的乙醇水溶液。加完后, 回流反应 4 h。冷至室温, 过滤, 滤饼依次用乙醇、水洗涤, 得白色片状固体 1.4 g, 产率 62%, 熔点 47 ~ 48℃。 ^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ : 6.91 (2H, ArH), 3.93 ~ 3.90 (4H), 3.71 (8H), 2.49 (8H), 1.31 ~ 1.18 (60H, CH_2), 0.89 ~ 0.86 (6H, CH_3)。元素分析: 实验值(%)N 3.25, C 75.68, H 11.72; 理论值(%)N 3.70, C 76.14, H 11.71。

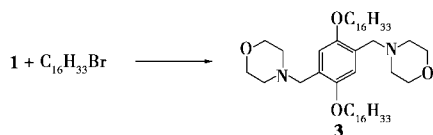


图3 产物 **5** 的合成

2 结果与讨论

2.1 产物 **3**、**4** 表面活性的评价^[5-6]

产物 **3**、**4** 的表面活性见表 1, 其中按观察法标准测定亲水亲油平衡 (HLB) 值。按照 ISO8022—84、GB11983—89 规定的方法测定 0.01% 的表面活性剂溶液对 30 mm × 30 mm 棉布的润湿时间。结果显示这 2 种非传统的多链表面活性剂, 润湿力明显优于表 1 中的 3 种传统表面活性剂。

按照 GB5550—90 方法测定平均扩散面积参数 $F(cm^2)$, 结果显示季铵盐类表面活性剂的分散力明显小于阴离子和非离子型表面活性剂, 但多链的表面活性剂 **3**、**4** 的分散力还是明显优于传统季铵盐十

六烷基三甲基氯化铵。

参照 ISO696—75 标准, 采用改进 Ross-Miles 法测定发泡力。**3**、**4** 的发泡力与平平加—O 相似, 属低泡表面活性剂。分水率测定显示, 产物 **3**、**4** 对液体石蜡的乳化力与十二烷基硫酸钠相近。

表1 产物 **3**、**4** 及常见表面活性剂的表面活性参数

表面活性参数	产物 3	产物 4	十二烷基硫酸钠	平平加—O	十六烷基三甲基氯化铵
HLB 值	3 ~ 6	3 ~ 6			
润湿时间/s	18	13	28.2	47.9	49.1
分散力/ cm^2	36.0	37.5	70.1	68.5	15.9
发泡力/mm	30 s 140	120	305	130	275
	300 s 100	70	280	110	240
	600 s 95	50	275	110	235
分水率(液体石蜡)	0.96	0.96	0.96	0.88	0.92

2.2 关于产物 **5** 的讨论

产物 **5** 具有非离子表面活性剂的结构, 但 **5** 的憎水性很强, 甚至不溶于热盐酸中。**5** 的脂溶性较好, 易溶于常见有机溶剂。产物 **5** 的性质尚在研究中。

参考文献

- [1] Herman A B. Morpholino-metho polyhydric phenols: US, 2040040 [P]. 1936—05—05.
- [2] Burke W J, Bishop J L, Warburton J A. Direct synthesis of poly(morpholinomethyl) hydroquinones[J]. J Org Chem, 1961, 26: 4003—4005.
- [3] 贾丽华, 郭祥峰, 陈华群, 等. 壬基酚为原料合成双季铵盐[J]. 精细化工, 2001, 18(10): 576—578.
- [4] 王葆仁. 有机合成反应[M]. 北京: 科学技术出版社, 1987: 952—964.
- [5] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
- [6] 王西新, 孙汝中. *N*-烷基咪唑盐酸盐的合成及性能[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(5): 726—727. ■

《中国粉体工业通鉴》(2005 版) 征订启事

《中国粉体工业通鉴》(2005 版) 收录了 2004 年度发生的相关粉体资讯, 设有政策信息、专家论坛、论文选萃、市场经纬、行业动态、成果推介、专利信息、项目信息、业界精英、他山之石、行业媒体等 11 个栏目, 全书共 50 余万字。该书涵盖与粉体工业相关的国家产业政策信息、专家评述粉体行业现状及前景的言论和论文、有关粉体行业科技、经济、市场动态, 以及粉体新产品、新技术、新设备、新成果的大量资讯, 尤其是大量的大专院校科研院所成果推介信息、专利信息、招商引资信息、寻求技术合作及转让信息、拟在建项目等, 项目数量多, 信息量大。

每本定价 200 元, 可办理邮购, 免收印刷品挂号费, 款到即邮。

联系人: 张劲松 电话: 010—64444113/64444115 传真: 010—64444026 E-mail: zhangjs@cheminfo.gov.cn

汇款地址: 100029 北京安外小关街 53 号 收款人: 北京中化信深达信息技术有限责任公司联合征订中心