

去氢枞酸基新型甜菜碱类两性表面活性剂的合成

段文贵¹ 岑 波¹ 赵树凯¹ 王宗德²

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004;

2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

摘要:从歧化松香中分离提纯去氢枞酸, 然后以去氢枞酸为原料, 经去氢枞酸缩水甘油酯及叔胺中间体, 合成了 N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-N,N-二甲基羧甲基甜菜碱和 N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-N,N-二甲基(2-羟基)磺丙基甜菜碱这两种新型甜菜碱类两性表面活性剂。通过紫外、红外及质谱分析, 对目标产物进行了结构表征, 并对其表面张力和临界胶束浓度进行了测定。

关键词:去氢枞酸; 甜菜碱; 合成

中图分类号: TQ423.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)04-0039-04

Synthesis of new betaine-type of amphoteric surfactants from dehydroabietic acid

DUAN Wen-gui¹, CEN Bo¹, ZHAO Shu-kai¹, WANG Zong-de²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China)

Abstract: Dehydroabietic acid was isolated and purified from disproportionated resin. Then two new betaine-types of amphoteric surfactants, N-(3-dehydroabietoxy-2-hydroxy)-N,N-dimethyl carboxymethyl betaine and N-(3-dehydroabietoxy-2-hydroxy)-N,N-dimethyl (2-hydroxy) sulfoxypentyl betaine, were synthesized through the intermediates of glycidyl dehydroabietate and tertiary amine by using dehydroabietic acid as raw material. The structure of the target products was confirmed by UV, IR and MS spectra, and the surface tension and critical micelle concentration(CMC) of them were determined as well.

Key words: dehydroabietic acid; betaine; synthesis

近 2 年中国松香产量维持约 42 万 t/a, 居世界首位, 但大部分以原料形式出口, 深加工率很低(平均约 15%), 有必要提高其附加值、增加效益^[1]。松香树脂酸的三环菲骨架与高级脂肪酸的长链烃基一样具有疏水性, 又可通过其中的羧基和共轭双键等活性基团引入亲水基, 故松香可用作表面活性剂的合成原料, 而且由松香合成表面活性剂具有明显的资源优势和较好的生态性能^[2], 国内外已对松香基表面活性剂的合成及其应用做过许多研究工作^[3]。歧化松香是松香的大宗改性产品之一, 主要用作合成橡胶工业的乳化剂, 但其主成分去氢枞酸的开发利用是值得深入探索的问题。目前已有报道以去氢枞酸为原料合成阳离子型和阴离子型表面活性剂^[4], 但还未见从去氢枞酸合成甜菜碱类两性表面活性剂的研究报道。而甜菜碱类两性表面活性剂由

于在相当宽的 pH 值范围内均有良好的表面活性, 同时具有复配性好、毒性低、刺激小、生物降解度高等优点, 在日用化学工业领域得到广泛应用^[5]。笔者从歧化松香中分离提纯去氢枞酸, 并以去氢枞酸为原料合成新型的羧基和磺基甜菜碱类两性表面活性剂, 旨在丰富表面活性剂产品的种类, 同时为松香的深加工寻找新的途径。

1 实验

1.1 主要原料、试剂和仪器

特级歧化松香, 气相色谱(GC)法测定去氢枞酸含量为 57.33%, 酸价 163 mg/g(每克样品中 KOH 的毫克数), 梧州松脂厂生产; 乙醇胺、异辛烷、环氧氯丙烷、四丁基溴化铵、氯乙酸、亚硫酸氢钠等均为市售分析纯试剂; 二甲胺, 质量分数为 33% 的水溶液,

收稿日期: 2003-12-29

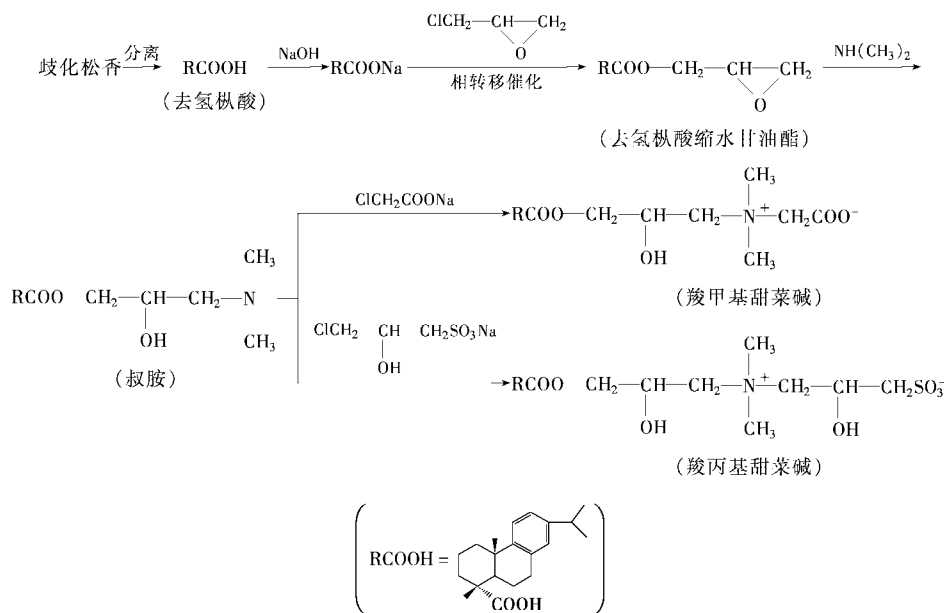
基金项目: 广西大学博士启动基金资助项目(X023028)

作者简介: 段文贵(1964-), 男, 博士, 副教授, 从事林产化工和有机合成的研究工作, wgduan@gxu.edu.cn。

化学纯试剂。

HP6890 气相色谱仪(美国),Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet),GCMS-QP5050A 型气-质联用仪(日本),GBC916 紫外可见分光光度计(澳大利亚)。

1.2 合成路线



1.3 分离提纯去氢枞酸

称取 70 g 研细的歧化松香,加入 150 mL 质量分数 95% 的乙醇溶液,加热使之溶解,于 70 ~ 80℃ 滴加过量 10% 的乙醇胺(以歧化松香的酸价为计算基准)^[6],充分搅拌 0.5 h,加入热水 150 mL (70 ~ 80℃),用预热的异辛烷(70 ~ 80℃)萃取数次(每次 40 mL),直至异辛烷层基本无色为止,一般需要 2 ~ 3 次。充分冷却结晶,抽滤压干,得 50 ~ 60 g(湿重)去氢枞酸乙醇胺盐白色晶体。然后用质量分数 50% 的酒精重结晶 4 次,每次用 150 mL 溶剂,得 24 ~ 26 g(湿重)纯胺盐白色晶体。

将上述去氢枞酸乙醇胺盐加热溶于 150 mL 质量分数 50% 酒精中,用质量分数 10% 的稀盐酸酸化至 pH 值为 4(酸化过程中有白色沉淀),加入 30 mL 水使之充分结晶,冷却后抽滤,并以热水(50 ~ 60℃)洗涤 3 次,得去氢枞酸粗品。将此去氢枞酸粗品用体积分数 75% 的酒精重结晶 2 ~ 3 次,每次用 100 mL 溶剂,得去氢枞酸 23 g,收率 32.9%。通过紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)表征结构。GC 测定去氢枞酸含量达 92%。

1.4 去氢枞酸缩水甘油酯的合成

将去氢枞酸 8.1 g(0.027 mol)溶于 50 mL 质量分数 95% 乙醇中,用含氢氧化钠质量分数 25% 的溶

液中和至 pH 值为 8,减压蒸出乙醇和水,在 120℃ 下干燥 1 h,得去氢枞酸钠约 8.7 g^[4]。于 250 mL 三口烧瓶中,加入上述制得的去氢枞酸钠,50 mL 甲苯,5.0 g(0.054 mol)环氧氯丙烷,0.5 g(0.0015 mol)四丁基溴化铵,于 95℃ 剧烈搅拌反应 2 h,冷却,过滤,减压蒸馏除去甲苯和未反应的环氧氯丙烷,得黄色

黏稠状去氢枞酸缩水甘油酯 8.6 g,产率 98.5%。用 IR 对产物进行结构表征。

1.5 叔胺的合成

将制得的去氢枞酸缩水甘油酯 8.6 g(0.024 mol)与二甲胺(质量分数为 16.5% 水溶液)以摩尔比为 1:2 混和(用二甲胺水溶液滴加)^[7],于通风橱中搅拌反应 1 h 后向体系内加入 1 g 氢氧化钠,然后加热至 70 ~ 80℃ 反应 1 h,再向体系中加入 1 g 氢氧化钠使 pH 值为 14。反应结束后,减压蒸馏除去

体系中的二甲胺和水等杂质,得到棕黄色黏稠油状物,即为叔胺,产量 8.5 g,产率 88.2%。用 IR 对产物进行结构表征。

1.6 羧甲基甜菜碱的合成

将自制的氯乙酸钠^[8]与叔胺按摩尔比 1.1:1 进行反应。将 8.4 g(0.021 mol)叔胺加热至 70℃,开始向体系中滴加氯乙酸钠 2.7 g(0.023 mol)水溶液,于 10 min 左右加完,在 70℃ 反应 2 h^[7],升温至 90℃ 再反应 2 h,冷却。用温水少量多次洗涤,以除去未反应的氯乙酸钠和 NaCl 等杂质,得到淡黄色极稠糊状物,即为羧基甜菜碱,重 6.1 g,产率 63.5%。通过 UV、IR、MS(质谱)对产物进行结构表征。

1.7 磺丙基甜菜碱的合成

将自制的 3-氯-2 羟基丙磺酸钠^[9]与叔胺按摩尔比 1.5:1 进行反应。在三口瓶中加入 8.0 g(0.02 mol)叔胺和 5.9 g(0.03 mol)3-氯-2 羟基丙磺酸钠及 50 mL 体积分数为 30% 乙醇水溶液,调节 pH 值为 8 左右,开始搅拌,于 50 ~ 55℃ 下回流反应 3 h,然后升温至 60 ~ 65℃,回流反应 2 h,最后在 70 ~ 75℃ 回流反应 2 h。反应过程中用纯碱溶液调节体系的 pH 值维持在 8 左右。反应结束后,先减压蒸馏除去乙醇和水,再用温水少量多次洗涤,以除去未反应的 3-氯-2 羟基丙磺酸钠和 Na₂CO₃ 等杂质,得淡黄色

磺基甜菜碱 6.5 g, 产率 60.7%。用 UV、IR、MS 对产物进行结构表征。

1.8 羧甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱的表面张力和临界胶束浓度的测定

以无水乙醇作溶剂, 依次配制 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 和 10^{-5} mol/L 的羧甲基甜菜碱溶液, 采用最大气泡法测量其表面张力, 作出表面张力-浓度对数曲线。临界胶束浓度(CMC)由表面张力与浓度对数曲线转折点来确定。磺丙基甜菜碱表面张力的测定方法相同。

2 结果与讨论

2.1 关于去氢枞酸的分离提纯

实验发现, 在去氢枞酸的分离过程中加过量乙醇胺时需滴加, 约在 10 min 左右加完, 这样有利于反应充分进行; 用异辛烷萃取时第一次萃取振摇要轻, 否则极易发生乳化现象, 导致溶液无法分层, 原因可能是乙醇胺为碱性物质, 而且在反应过程中过量, 导致溶液呈碱性, 易于乳化。实验证明, 加入少量冰醋酸(约 20 g 歧化松香用 1 mL)可以有效破除异辛烷萃取时的乳化, 而用稀盐酸、稀硫酸、氯化钠等破乳的效果均不如冰醋酸。

2.2 关于羧甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱的合成

由于与叔胺相比, 氯乙酸钠易得且利于产物的纯化操作, 故应将氯乙酸钠过量(实验中过量 10%), 使该亲核取代反应能顺利进行。实验表明, 将反应温度先后控制在 70℃ 和 90℃ 2 个温度点, 并在每个温度点下反应 2 h, 可得到较好的收率。温度太低使反应进行缓慢, 温度太高使产品色泽加深。

同理, 由于 3-氯-2-羟基丙磺酸钠易得且易于从反应产物中除去, 故在此亲核取代反应中使之过量(实验中过量 50%)。实际上若使叔胺过量, 则过量的叔胺可能会与产物——磺丙基甜菜碱形成阴-阳离子化合物的配合物^[5]。文献[5]还指出, 制备磺基甜菜碱时最好使用甲醇水溶液作溶剂; 而笔者发现叔胺易溶于乙醇, 鉴于甲醇的毒性, 笔者试用体积分数为 30% 乙醇水溶液作溶剂, 发现效果良好, 产率从以体积分数为 30% 甲醇水溶液为溶剂时的 41% 提高到 60.7%。尝试将反应温度分为 50、60、70℃ 3 个阶梯温度点, 并在各温度下反应 2 h 左右, 有利于观察反应进程, 且效果良好。

2.3 羧甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱的结构表征

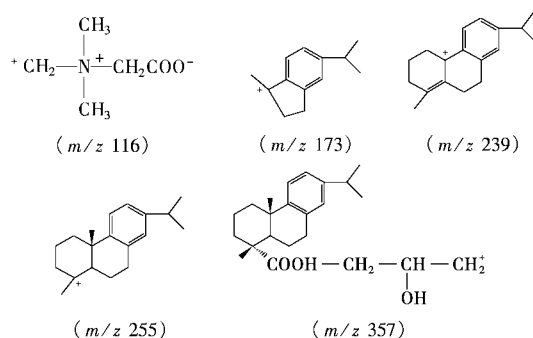
从羧甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱的 UV 图可知, 两者均在 267 和 275 nm 附近有去氢枞基芳环的

特征吸收, 因而 2 个产物中均含有苯环, 并且是有取代基的苯环。

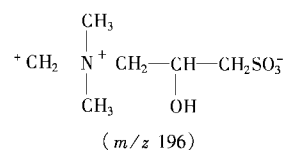
在羧甲基甜菜碱的 IR 图中, $3\ 678.11\ \text{cm}^{-1}$ 为自由 O—H, $3\ 445.62\ \text{cm}^{-1}$ 为氢键缔合的—OH 的伸缩振动^[10]; $2\ 956.16\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环 =C—H 以及—CH₂—、—CH₃ 的 C—H 伸缩振动; $1\ 725.70\ \text{cm}^{-1}$ 为—COO—中 C=O 的伸缩振动; $1\ 612.20$ 、 $1\ 558.15$ 、 $1\ 455.64\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环 C=C 伸缩振动; $1\ 245.80\ \text{cm}^{-1}$ 为—COO—中的 C—O 伸缩振动; $1\ 166.52\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 083.26\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—N 的伸缩振动。

在磺丙基甜菜碱的 IR 图中, $3\ 517.39\ \text{cm}^{-1}$ 为缔合—OH 的伸缩振动; $2\ 934.85\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环中 C—H 以及—CH₂—、—CH₃ 的 C—H 伸缩振动; $1\ 725.16\ \text{cm}^{-1}$ 为—COO—中 C=O 的伸缩振动; $1\ 613.66\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 558.27\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 496.65\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 为芳环特有的—C=C—伸缩振动; $1\ 201.25\ \text{cm}^{-1}$ 为 S—O 的伸缩振动; $1\ 166.72\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 083.35\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—N 的伸缩振动; $628.54\ \text{cm}^{-1}$ 为 C—S 的伸缩振动。

从羧甲基甜菜碱的质谱图分析可知, 可能有如下碎片离子(其中 $m/z\ 239$ 是基峰)^[11]:



从磺丙基甜菜碱的质谱图分析可知, 除含有与上述羧甲基甜菜碱相同的主要碎片离子($m/z\ 173$, 239 , 255 , 357)外, 还明显含有 m/z 为 196 的碎片离子, 其可能的结构式如下:



2.4 羧甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱的表面张力和临界胶束浓度

在 30℃ 时, 采用最大气泡法测定的羧甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱的 σ -lg c 曲线分别如图 1 和图 2 所示, 其中 σ 为表面张力(mN/m), c 为物质的量的浓度(mol/L)。由图 1 和图 2 图可知, 随着羧甲基甜

菜碱或磺丙基甜菜碱浓度的升高,溶液的表面张力不断降低;当浓度达到一定程度时,表面张力不再有明显变化。由 σ -lgc 曲线上的转折点来确定表面活性剂的临界胶束浓度(CMC),可知羧甲基甜菜碱的 CMC 为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,此时表面张力 $\sigma_{\text{CMC}} = 49.65 \text{ mN/m}$ (见图 1);磺丙基甜菜碱的 CMC 为 $9.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,此时表面张力 $\sigma_{\text{CMC}} = 48.69 \text{ mN/m}$ (见图 2)。 σ_{CMC} 可作为表面活性剂降低溶剂表面张力能力的量度, σ_{CMC} 值越低,表面活性剂降低表面张力的能力就越高,其表面活性也越高。

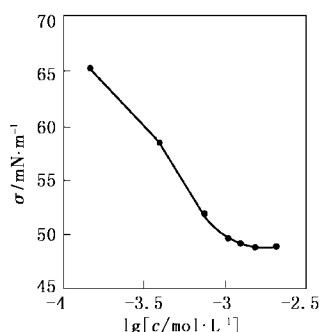


图 1 羧甲基甜菜碱的 σ -lgc 图

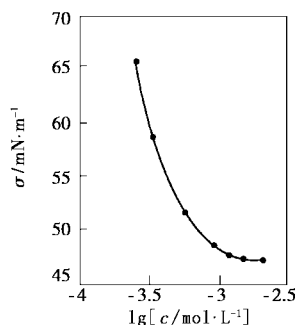


图 2 磺丙基甜菜碱的 σ -lgc 图

3 结论

松香是自然界极其丰富的可再生的林产化工资源,笔者以从歧化松香中提取的去氢枞酸为原料,合成了 N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-N,N-二甲基羧甲基甜菜碱和 N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-N,N-二甲基(2-羟基)磺丙基甜菜碱这两种甜菜碱类两性表面活性剂,对合成的工艺条件进行了探讨,用 IR、UV、MS 等方法对产物进行了结构表征,并测定了产物的表面张力和临界胶束浓度。它们的合成对于深化松香的深加工,尤其是对松香类表面活性剂开发利用,具有重要意义。

参考文献

- [1] 段文贵,陈小鹏.[J].现代化工,2002,22(5):10-13.
- [2] 宋洪谦.[J].精细与专用化学品,2000,8(11):19-20.
- [3] 张广友,张晋康,黄希坝.[J].林产化学与工业,1993,13(1):89-96.
- [4] 张广友,鲁绍芬,蒋启荣,等.[J].林产化学与工业,1993,13(4):271-275.
- [5] 方云.两性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,2001. 135-137.
- [6] Halbrook N J, Lawrence R V.[J].J Org Chem,1966,31(12):4246-4247.
- [7] 焦学瞬,朱予民,罗玲霞,等.[J].表面活性剂工业,1999,(3):16-19.
- [8] 项斌,张群辉.[J].浙江工业大学学报,1995,23(2):125-129.
- [9] 任春华.[J].表面活性剂工业,1996,(4):12-16.
- [10] 谢品曦.红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987.
- [11] 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987.674-679.■

德国 IKA® 实验室全新网站启动

2004 年 3 月 15 日,德国 IKA® 的实验室全新网站(www.ika.net.)启动了。

新网站将以全新的面目出现,速度更快,搜索更容易,内容可即时更新。IKA® 新网站引入 Quickfinder(快速搜索)工具,只需输入产品的名字,就可以找到想要的产品。再单击,即有搜索到的产品的技术参数、图片及相关报价等。

Product Navigation(产品引擎)可提供所有 IKA® 产品的最详细资料。可以搜索所有产品,也可搜索某一类产品。每一类产品都有详尽的文字介绍,技术参数及产品图片。再单击,即可

得到产品配置、附件资料及产品说明书相关信息。产品说明书的 pdf 文件可在线下载。同时,还可以预览任何其他类型的产品的详细信息,以便于比较。

网站对 IKA® 的前 30 种产品推出一个特别的功能,那就是提供了这些产品的 360 度全方位图片。

www.ika.net 是一个多语言的全球性网站,读者可以选择自己喜欢的语言文字,浏览所要的 IKA® 信息。可以点击“Contact”以获取详细的联系资料。(德国 IKA® 公司 Mr.Andreas Reichert)