

分类号

密级

士 学 位 论 文

题 目: 新型含硫两性表面活性剂的合成
与性能研究

英文并列题目: Synthesis of New Zwitterionic Surfactant
Containing Sulfur and Studies on Properties

研究生: 覃善木 专业: 精细化工

研究方向: 表面活性剂研制、开发与应用

导 师: 周镇江副教授

学位授予日期: 1992.12.31

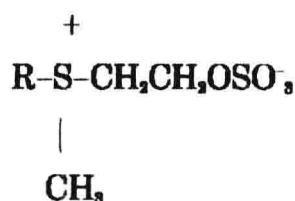
92年 12 月 19 日

无锡轻工业学院

地址: 无锡市青山湾

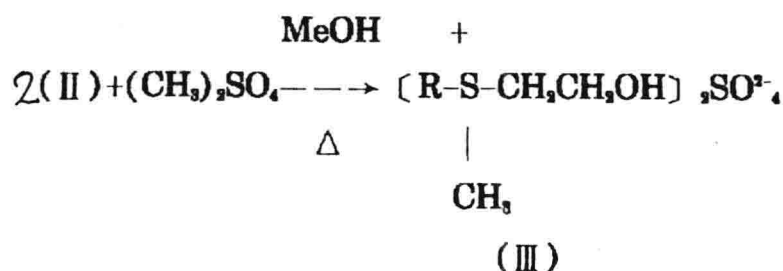
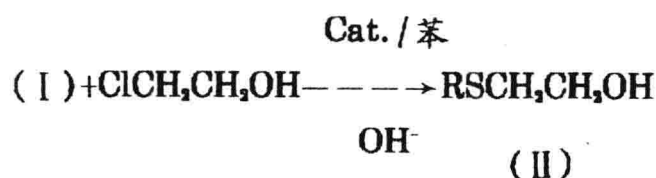
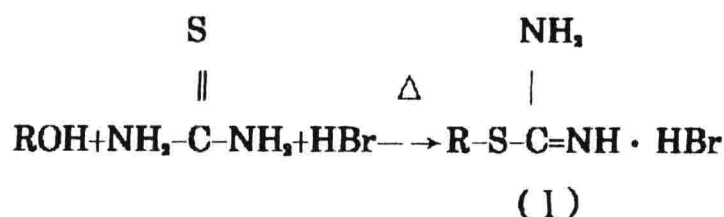
摘 要

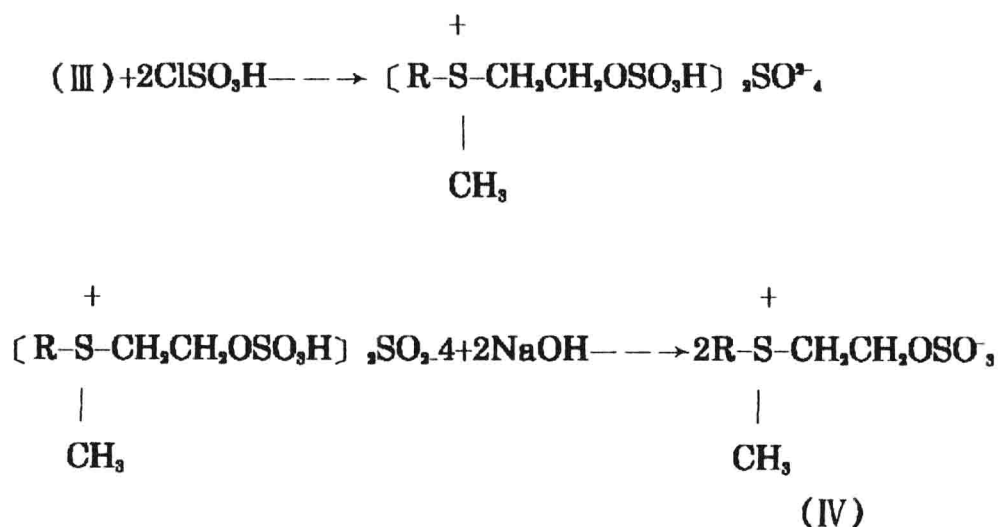
本文从高级脂肪醇出发,合成了一种新型的含硫两性表面活性剂—硫代烷基硫酸酯基甜菜碱(AlkylThiSulfatoBetaine)简称R-TSB,结构如下:



其中R为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 。

合成步骤如下:





产品(IV)的结构和纯度通过红外光谱(IR)、核磁共振谱(^1H NMR)、薄层色谱(TLC)和元素分析(EA)等方法进行鉴定,结果正确。

测定了产物(IV)的表面张力、临界胶束浓度、

起泡性,钙皂分散力、润湿性和乳化性等物化性能。结果表明,此类表面活性剂性能优良。

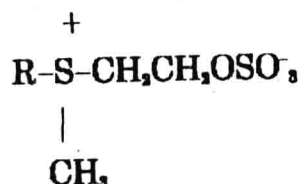
最后,还对产物(IV)进行了抑菌性试验,结果为 C_{14} -TSB的抑菌性优于五氯苯酚和季铵盐型表面活性剂。对于杀死或抑制格兰氏阳性菌,其效果优于Tego型两性表面活性剂。

主题词:合硫两性表面活性剂、硫醚、铊盐。

Synthesis Of New Zwitterionic Surfactant Containing
Sulfur and Studies On Properties

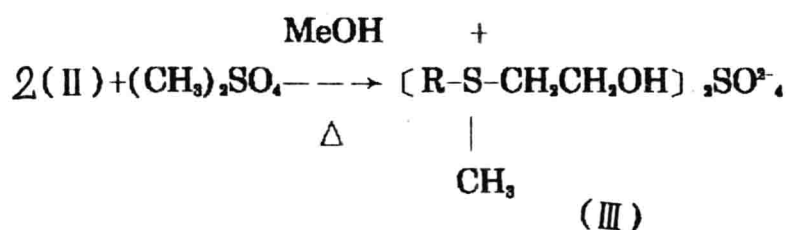
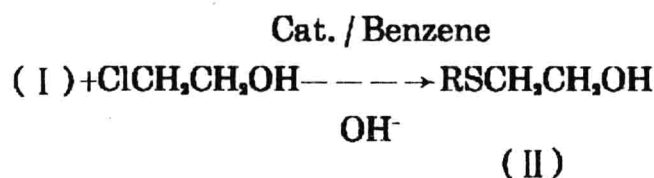
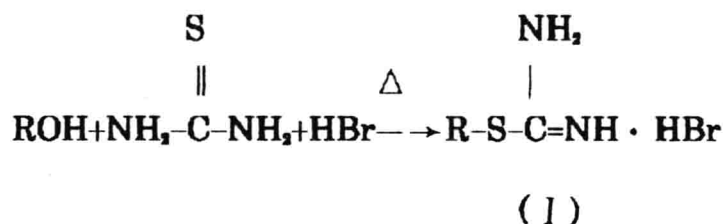
ABSTRACT

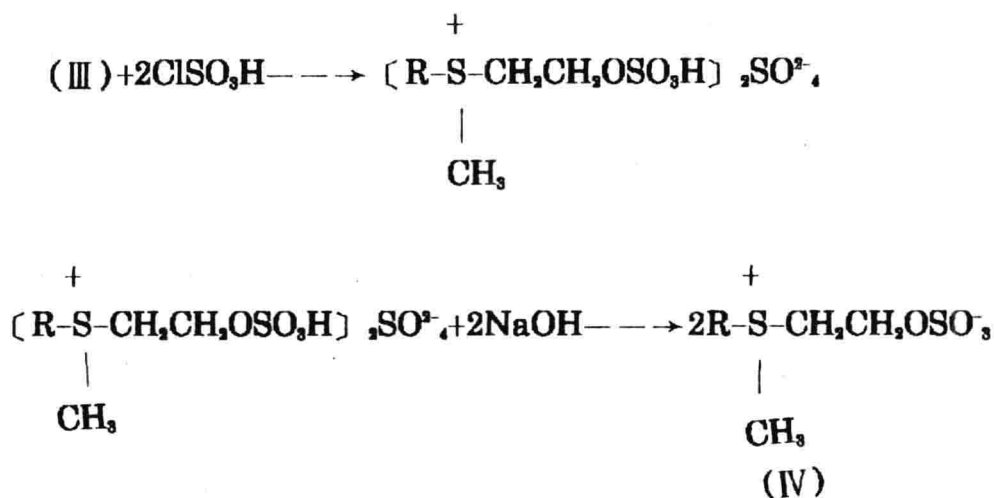
Long Chain Alkylthiosulfato Betaines,



Where R is $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, and $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, were synthesized and their zwitterionic structure and purity were confirmed by IR, ^1H NMR, TLC and EA.

The steps of synthesis were as follow:





Some Physico-Chemical properties of products (IV) were investigated. The results showed that the properties of these zwitterionic surfactants are excellent.

In the end, the antibacterial action of products (IV) were examined. The results was that the antibacterial actions of C₁₄-TSB was superior to pentachlorophenol, and ^{Quaternary}ammonium salts. To Gram positive bacterium, it was also superior to Tego.

Subject words: Zwitterionic Surfactant containing Sulfur, Sulfide, Sulfonium.

新型含硫两性表面活性剂合成和性能研究

目 录

引言

一. 实验部分

1-1. 实验原料

1-2. 分析测试方法及仪器

1-3. 中间体和产品合成

二. 结果与讨论

三. 结论

参考文献

致谢

附录

引言

一. 表面活性剂分子中含-S-、-S-极性基团的一类化合物, 一般称为含

硫表面活性剂。与其他类型表面活性剂相似, 它也可以分为阳离子、阴离子、两性和非离子型表面活性剂。

含硫两性表面活性剂除具有一般两性表面活性剂的共同性质外, 还具有良好的抗静电性、杀菌性、生物降解性和配伍性[1, 2]。而其独特的优点是:

(1) 优良的低温洗涤效果[3, 4]

据文献报道, 含硫两性表面活性剂在低温(25℃以下)时去污效果比相同条件下的ABS要好[3], 见表1。

表1 含硫两性表面活性剂与ABS的去污力比较

	化合物	温度(℃)	去污率(%)
第一组	ABS	60	65
	DMPS*	32	63
	ABS	26	42
第二组	ABS	60	64
	DMPS	26	67
第三组	ABS	60	64
	DMPS	60	67

*. DMPS为3-(S-十二烷基, S-甲基巯基)丙基-1-磺酸盐的缩写。

有些织物不宜采用高温(43℃以上)洗涤, 否则会产生绉缩、手感变差、严重脱色等结果, 从而促进了此类表面活性剂的发展, 受到习惯于低温洗涤的国家或地区(如日本、南美等)消费者的欢迎[5, 6]。

(2) 优良的杀菌和杀虫能力

研究表明,含硫两性表面活性剂不但可以单独用作杀菌剂、杀虫剂,而且可以与原药液配伍使用,达到强化药液的杀菌、杀虫效果[7],此点对我国这样的农业大国有重大的意义。

(3) 无富营养化之忧

研究发现,含硫两性表面活性剂的生物降解性非常好,不会产生湖沼过肥化问题,这是其他含氮、磷等表面活性剂所不能及的[8,9]。

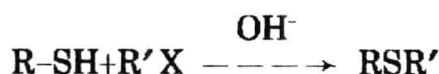
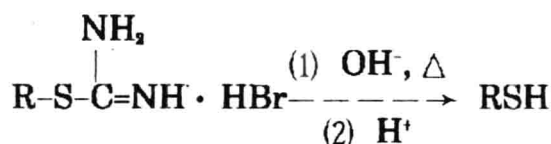
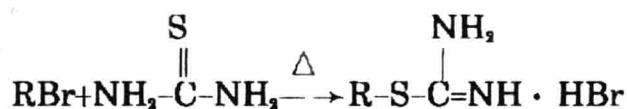
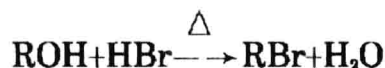
+

二. 含-S-基团的化合物又称为巯盐(或硫铵盐)。早在1872年已被

发现,但当时仅限于生物学意义的研究[10-17]。随着研究的深入,科学家们发现含长链烷基的巯盐是一类性能优良的表面活性剂。它可以广泛地应用于工业和农业生产。加上此类表面活性合成方法简单,反应条件温和,国外(如美国、日本)从事这方面研究的颇多。国内,对它的研究报道不多,尚处于研制、开发之中。由于含硫表面活性剂具有上述的诸多特点,因此开展这方面的研究工作有其现实意义。

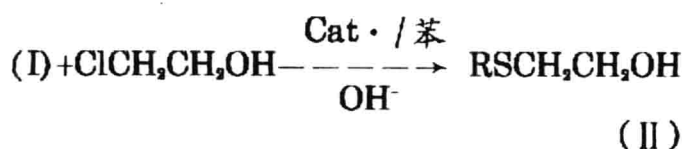
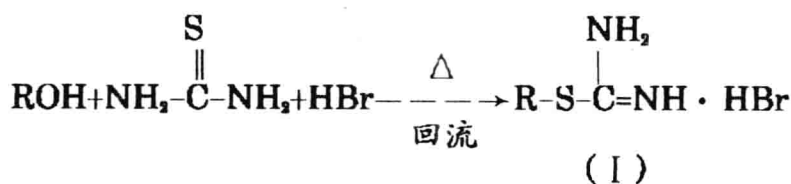
三. 含硫两性表面活性剂按分子中的负离子不同,一般可分为三类:一是负离子为羧基($-\text{COO}^-$),二是负离子为磺酸基($-\text{SO}_3^-$)或硫酸酯基($-\text{OSO}_3^-$),三是负离子为磷酸基($-\text{PO}_3^-$)或磷酸酯基($-\text{OPO}_3^-$),它们的合成方法通常是先合成硫醚,继之烷基化[18]。

本文主要对负离子为硫酸酯基的含硫两性表面活性剂进行研究,其合成方法因硫醚的合成方法不同而异。硫醚的制备方法已有许多文献综述和报道[19,20]。通常用于不对称硫醚的合成方法是:由脂肪醇制备卤代烃,卤代烃与硫脲反应后,依次用酸和碱处理制得硫醇,再在碱性条件下,用硫醇与另一卤代烃反应制得硫醚[21]。反应过程如下:



此法的缺点是合成路线长, 副产物连二硫醚较多, 本文在文献资料的基础上, 对这一方法作了改进, 即利用脂肪醇、硫脲和氢溴酸的反应产物[22], 在相转

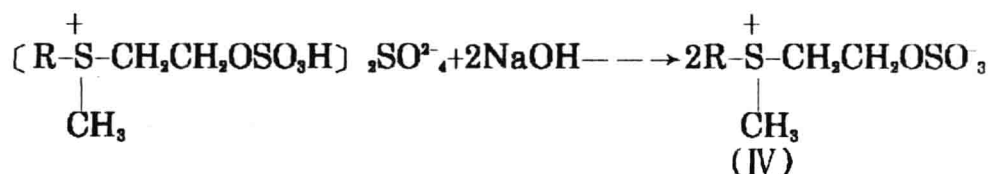
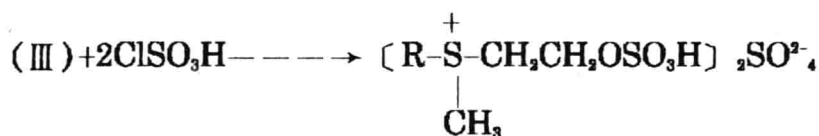
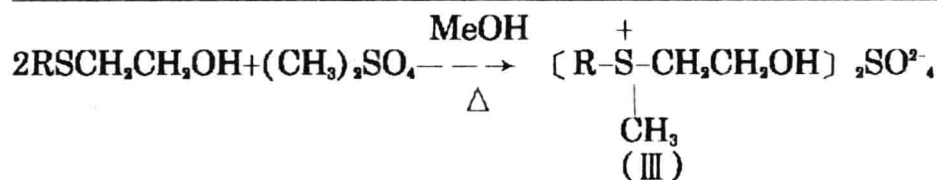
移催化剂和碱存在下, 与氯乙醇反应, 制备羟乙基硫醚[23-24]。其反应式为:



其中R为C₁₂. C₁₄. C₁₆. C₁₈烷基, 下同。

该法的特点是合成路线短, 产品纯度和得率高。采用此法制备硫醇在国内迄今未见报道, 在国外也尚未见采用这一方法合成硫醚。

将上述的羟乙基硫醚与烷基化试剂反应, 再进行硫酸化, 中和即可制得终产品—含硫两性表面活性剂。其反应如下:



合成产品(IV)的结构和纯度通过红外光谱(IR),核磁共振谱(^1H NMR),元素分析(EA)和薄层色谱(TLC)等方法进行鉴定,结构正确。

最后,我们参照文献提供的方法对产品(IV)进行了下列性能的考察:表面张力、临界胶束浓度、起泡性、钙皂分散力、乳化性、润湿性等,并以五氯苯酚为对照物测定了产品的杀菌性(请外单位代做),试验用菌为金黄葡萄球菌(格兰氏阳性菌代表)和大肠杆菌(格兰氏阴性菌代表)。

通过以上的结构和性能研究,表明我们所研制成功的含硫两性表面活性剂是一种性能优良的新型含硫表面活性剂。

一. 实验部分

1-1. 实验原料

1、十二醇 化学纯

进口分装, 上海化学试剂采购供应站分装厂

2、十四醇

进口分装, 上海化学试剂采购供应站分装厂

3、十六醇 西德进口分装(95%)

广州市化学试剂, 玻璃仪器批发部

4、十八醇

国产分装, 无锡市医药采购供应站

5、氢溴酸 化学纯

上海化学试剂一厂

6、硫脲 分析纯

北京化工厂

7、氢氧化钠 分析纯

江苏东湖塘化学试剂厂

8、无水硫酸钠 分析纯

江苏宜兴市化学试剂厂

9、无水碳酸钠 分析纯

江苏宜兴市化学试剂厂

10、硅胶H 薄层层析用

上海荧光化学厂

11、氯乙醇 化学纯

上海南翔勤耕化工厂

12、硫酸二甲酯 化学纯

中国金山化工厂

13、四丁基溴化铵 分析纯

北京兴福精细化学研究所

14、甲醇 分析纯

上海振兴化工厂

15、氯磺酸 化学纯

上海亭新化工厂

1-2. 分析测试方法及其仪器

1、红外光谱(IR)

SHIMADZU IR-440 本院中央研究所

2、核磁共振(^1H NMR及 ^{13}C NMR)

JEOL FX-90Q 本院中央研究所

3、质谱(MS)

FINNIGAN MAT 4610B 本院中央研究所

4、元素分析(EA)

C、H、S燃烧法

石油地质部中心实验室

5、表面张力和临界胶束浓度

K10T 数字式表面张力仪

6、钙皂分散力

7、泡沫性

罗氏泡沫仪

8、润湿性

帆布沉降法

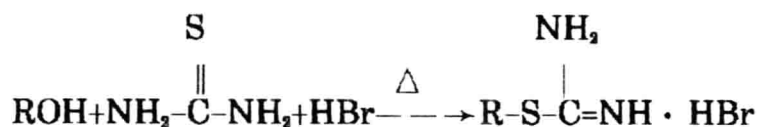
9、

10、乳化性

11、最小抑制浓度

1-3. 中间体和产品的合成

1-3-1、烷基异硫脲氢溴酸盐的合成[19a, 21-23]



在装有温度计, 回流冷凝管(顶端接气体吸收装置)的三颈瓶中, 加入一定量的十二醇、硫脲和氢溴酸、磁力搅拌, 加热回流, 温度约100-130℃, 反应若干小时。反应结束后, 得到白色固体, 用无水乙醚溶解后, 分出水层, 醚层冷却后析出晶体, 过滤, 得到白色片状晶体, 转化率为97-98%。

产品正十二烷基异硫脲氢溴酸盐的结构和纯度鉴定:

红外光谱(IR): 参见附录图1

3200-3400	cm ⁻¹	γ _{N-H}
1600	cm ⁻¹	δ _{N-H}
1080	cm ⁻¹	γ _{C-N}
1650	cm ⁻¹	γ _{C-N}
1460	cm ⁻¹	δ _{-CH₂-}
1380	cm ⁻¹	δ _{-CH₃}
1300	cm ⁻¹	γ _{C-N}
720	cm ⁻¹	-(CH ₂) _n -, n>4
700	cm ⁻¹	宽峰 伯胺

核磁共振(HNMR): 参见附录图2

图谱解析见表2:

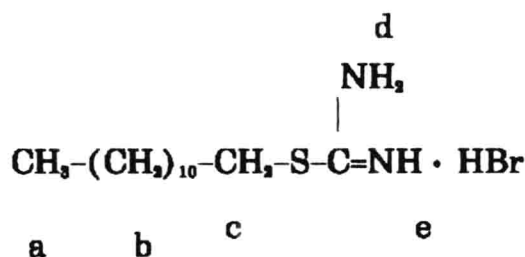


表2 十二烷基异硫脲氢溴酸盐HNMR解析

信号峰	化学位移(ppm)	碎片结构
a	0.92	-CH ₃
b	1.31	-CH ₂ -
c	3.36	-CH ₂ -
d	8.00	-NH ₂
e	8.86	-NH ₂
f	7.20	CHCl ₃ (溶剂)

薄层色谱(TLC):

$$R_f=0.44$$

展开剂: 氯仿: 甲醇=22:4

由上述分析结果, 可知合成的中间体结构正确, 纯度符合要求。

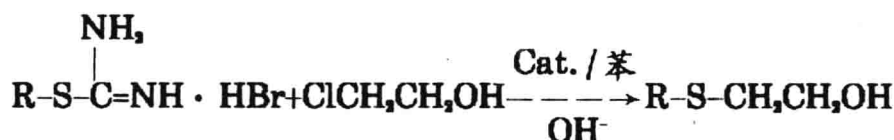
其他烷基异硫脲氢溴酸盐的合成类似于十二烷基异硫脲氢溴酸盐, 产品得率、熔点和R_f值见表3。

表3 烷基异硫脲氢溴酸盐得率、熔点和 R_f 值

原 料	产 品	得率(%)	熔点(℃)	R_f
	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{-S-C=NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	97-98	109-110	0.44
n-C ₁₄ H ₂₉ OH	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{n-C}_{14}\text{H}_{29}\text{-S-C=NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	90-91	110-111	0.43
n-C ₁₆ H ₃₃ OH	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-S-C=NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	94-95	109-110	0.44
n-C ₁₈ H ₃₇ OH	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{-S-C=NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	87-88	112-113	0.45

上述产品的结构由红外光谱鉴定(参见附录图3.4.5),各图与十二烷基异硫脲氢溴酸盐的红外光谱非常相似,证明合成产品为目标中间体。

1-3-2、烷基羧乙基硫醚合成[25, 26]



称取定量制得的十二烷基异硫脲氢溴酸盐, 相转移催化剂, 加入三颈瓶中, 再加入一定浓度氢氧化钠溶液50g, 20毫升苯。边搅拌边滴加一定比例的氯乙醇, 约30-60分钟加完。待滴加完毕继续搅拌1-2小时。反应结束后, 分出油层, 并用水洗涤(500ml×3), 分出有机层, 用无水硫酸钠干燥过夜, 滤去硫酸钠固体, 减压蒸出硫醚, 得无色液体, 稍冷却即凝固, 得率95-96%。

产品的结构经红外光谱, 核磁共振谱(¹HNMR)和质谱鉴定。红外光谱图, 核磁共振谱与标准图谱完全一致, (见附录图6-10)。证实合成产品为正十二烷基羧乙基硫醚, 图谱解析如下:

红外光谱(IR):

3100-3600cm ⁻¹	宽峰	γ -OH
2920cm ⁻¹ , 2850cm ⁻¹	γ -CH ₃	γ -CH ₂ -
1460cm ⁻¹		δ -CH ₃
1380cm ⁻¹		δ -CH ₃
1280, 1220, 1170cm ⁻¹	δ -OH	
1010, 1050cm ⁻¹	γ C-O	
720cm ⁻¹	-(CH) _n -	n>4

核磁共振(¹HNMR)

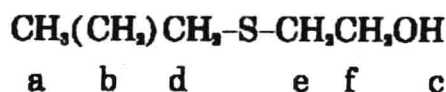


表4、 正十二烷基羧乙基硫醚的¹HNMR解析

信号峰	化学位移(ppm)	碎片结构
a	0.90	-CH ₃
b	1.25	-(CH ₂) _n -
c	2.06	-OH
d	2.48	-CH ₂ -
e	2.80	
f	3.80	-CH ₂ -
g	7.20	CHCl ₃ (溶剂)

质谱(MS):

$$M^+=246.0$$

薄层色谱(TLC):

$$R_f=0.80$$

展开剂:石油醚:苯=9:2

其它硫醚的合成类似于十二烷基羧乙基硫醚,产品得率、沸点和 R_f 值见表5。

表5、羧乙基烷基硫醚得率、沸点和 R_f 值

原 料	产 品	得率(%)	沸 点	R_f
$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S-C-NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	95-96	126-130°C/0.9mmHg	0.80
$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{S-C-NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	94-95	162-168°C/0.8mmHg	0.77
$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{S-C-NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	89-90	180-195°C/0.9mmHg	0.78
$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S-C-NH} \cdot \text{HBr} \end{array}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	88-89	57.6-59.1°C(溶点)	0.77