

微波辅助法合成有机硅季铵盐*

朱新海, 杨 纯, 陈 功, 万一千
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 以叔胺和氯丙基硅氧烷为原料, 采用微波辅助的方法, 在 150 °C (三乙基二胺, 65 °C) 下反应 1.5 h, 合成了一系列有机硅季铵盐, 通过 LC-MS 和 ^{13}C NMR 对化合物进行结构表征, 并采用无水滴定的方法确定产率。该方法反应时间短, 产率高 (84% ~ 96%), 为该类型化合物的合成提供了一种快速高效的新方法。

关键词: 有机硅季铵盐; 微波辅助; 合成

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 03-0056-04

Microwave-Assisted Synthesis of Siloxane Quaternary Ammonium Salts

ZHU Xinhai, YANG Chun, CHEN Gong, WAN Yiqian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new and effective synthetic method of siloxane quaternary ammonium salts was presented. A series of siloxane quaternary ammonium salts were synthesized by reaction of tertiary amine and (3-chloropropyl) trialkoxysilane under microwave irradiation at 150 °C (triethylenediamine, 65 °C). Their structures were characterized by LC-MS and ^{13}C NMR, and the yields were determined by anhydrous titration. The advantages of this method are rapidity (1.5 h) and good yields (84% ~ 96%).

Key words: siloxane quaternary ammonium salts; microwave-assisted; synthesis

有机硅季铵盐是一种高效、低毒性^[1]的织物消毒剂^[2-4]和表面活性剂^[5], 已被广泛应用于工业和日常生活。近年来, 其应用领域得到进一步拓展, 在有机合成研究工作中得到了广泛应用, 其中最为显著的是用作离子液体^[6-7]和相转移催化剂^[8]。同时, 它还是一系列纳米材料^[9]和生物有机化合物的中间体^[10-11]。有机硅季铵盐的优良性质和它潜在的应用价值使得它近些年的市场需求量不断上升, 其合成方法也引起了更多的关注并得到不断的发展和完善。

有机硅季铵盐的传统合成方法一般是以叔胺和氯丙基硅氧烷为原料, 在高温高压的条件下反应 24 ~ 36 h^[12], 产率 35% ~ 70%。反应中所使用的溶剂一般为极性溶剂, 包括高沸点的 DMSO、异丙

醇^[13]、和低沸点的甲醇、乙醇、乙腈等。曾有文献报导了在常压条件下, 在乙醇溶液中加热回流的方法, 不过反应时间比较长, 需 80 h 或更长^[14]。也有文献报导了通过在反应液中加入碘或碘化物作为催化剂以加速反应的方法, 但反应时间并没有得到明显的缩短。可见, 已报道的反应方法普遍存在耗能、耗时、产率低等缺点^[15-18]。

近 20 年, 微波辅助的方法已被应用于众多类型的有机合成反应中, 在简化合成过程、缩短反应时间, 减少耗能的同时又能有效的提高反应收率。迄今为止, 已经研究过的微波辐射条件下的有机合成反应几乎涉及有机合成反应的各个主要领域^[19]。鉴于已报道的有机硅季铵盐的合成方法普遍存在反应温度高、时间长的不足, 且没有相应文献报导使

* 收稿日期: 2008-09-17

基金项目: 国家“863”计划资助项目 (2006AA09Z446); 国家自然科学基金资助项目 (20802095); 中山大学青年教师科研启动基金资助项目

作者简介: 朱新海 (1976 年生), 女, 讲师; E-mail: zhuxinh@mail.sysu.edu.cn

用微波辅助法合成该类型化合物,又由于微波辅助方法对于有机合成反应的极大的加速作用,因此本文尝试使用该方法合成此类型化合物,并通过 LC-MS 和 ^{13}C NMR 进行化合物结构表征,采用无水滴定的方法确定产率^[20]。

本文首先以 3-(三甲氧基硅烷基)丙基十八烷基二甲基氯化铵的合成作为模型反应(图1),研究了微波辅助加热条件下的合成方法,对反应温度、时间、投料比及溶剂的质量百分含量等条件进行了优化,并将最优化反应条件应用于其它几种有机硅季铵盐的合成中(图2)。

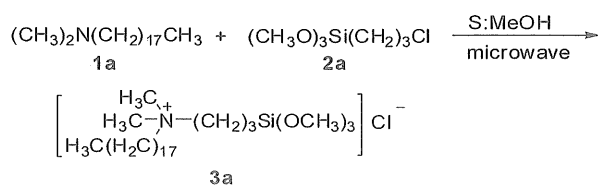


图1 3-(三甲氧基硅烷基)丙基十八烷基二甲基氯化铵的合成

Fig. 1 Synthesis of 3-(trimethoxysilyl) propyloctadecyldimethylammonium chloride

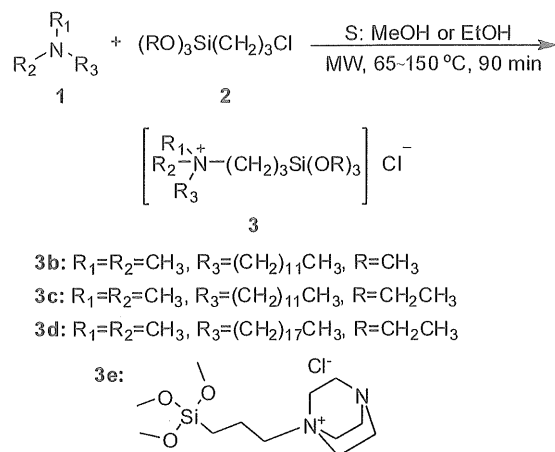


图2 有机硅季铵盐的合成通式

Fig. 2 Synthesis of siloxane quaternary ammonium salts

1 结果与讨论

1.1 3-(三甲氧基硅烷基)丙基十八烷基二甲基氯化铵的合成条件的优化

由表1结果可以看出,反应温度在 130 ~ 150 $^\circ\text{C}$ 之间时,目标化合物的产率随着温度的升高和时间的延长(60 ~ 90 min)而增加,进一步延长反应时间至 120 min 时,产率没有明显变化。固定反应

表1 反应温度、时间、投料比及溶剂的体积分数对反应的影响¹⁾

Table 1 The effect of temperature, time, volume fraction of reagents and the percentage of solvent by weight on reaction

序列	r (氯丙基硅氧烷): r (叔胺)	φ (溶剂)/%	t/min	反应温度/ $^\circ\text{C}$	$y/\%$ ²⁾
1	1.3:1	12	90	150	66
2	1.4:1	12	90	150	75
3	1.5:1	12	90	150	89
4	1.6:1	12	90	150	90
5	1.5:1	0	90	150	—
6	1.5:1	5	90	150	—
7	1.5:1	8	90	150	—
8	1.5:1	10	90	150	66
9	1.5:1	12	90	150	89
10	1.5:1	14	90	150	85
11	1.5:1	12	60	130	41
12	1.5:1	12	60	140	59
13	1.5:1	12	60	150	80
14	1.5:1	12	60	160	85
15	1.5:1	12	90	145	85
16	1.5:1	12	90	155	—
17	1.5:1	12	90	160	—
18	1.5:1	12	75	150	82
19	1.5:1	12	120	150	91

1) 反应条件:十八烷基二甲基叔胺(4 mmol), γ -氯丙基三甲氧基硅烷, 甲醇, MW: 100 W, 130 ~ 160 $^\circ\text{C}$, 60 ~ 120 min; 2) 产率计算方法:在冰醋酸无水体系中,用高氯酸的冰醋酸溶液进行滴定。

时间为 90 min, 比较反应温度对产率影响的实验结果显示, 当进一步升高反应温度至 160 °C 时, 由于大量副产物的生成而使目标化合物的产率显著降低。其次, 对于原料投料比和溶剂用量对该反应的影响的研究结果表明, 目标化合物的产率随着氯丙基硅氧烷用量的增加而增加, 但当氯丙基硅氧烷相对于叔胺的用量由 1.5:1 增至 1.6:1 时, 产率没有明显变化; 而溶剂的 φ 为 12% 时, 产率最高。因此, 同时考虑反应效率及原料成本, 确定最优化的反应条件为: 反应温度 150 °C, 反应时间 90 min, 原料投料摩尔比 (氯丙基硅氧烷: 叔胺) 1.5:1, 溶剂的 φ 为 12%。

1.2 副反应的控制

如表 1 所示, 由于生成了大量其它季铵盐的副产物, 影响了使用滴定法计算产率的准确度, 因此序列 5, 6, 7, 16, 17 对应的反应的目标化合物的产率无法测定。在这些条件下, 产物均为淡黄色的膏状物, 用 LC-MS 检测, 主要为 m/z : 298 (原料叔胺) 和 313 的两个峰。推测 313 处的峰可能对应的是十八烷基三甲基季铵盐正离子 ($[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]^+$), 经核磁碳谱分析, ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 14.5, 23.8, 24.0, 30.8, 33.1, 53.6, 67.9, 与 Wiley Subscription Services, Inc 报道的十八烷基三甲基季铵盐的碳谱数据相符。根据这一系列条件优化的结果可以总结得出: 在长时间过高温度 (反应时间超过 90 min 同时反应温度高于或等于 160 °C), 或者溶剂的 φ 低于 10% 时, 该模型反应主要生成了十八烷基三甲基季铵盐。此外, 进一步的实验研究结果还表明, 虽然该反应混合液为均相体系, 但反应过程中仍需保持中速搅拌以防止副产物十八烷基三甲基季铵盐的生成。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

微波仪: CEM Discover 单模微波合成系统; 液相色谱质谱联用仪: LCMS-2010A; 核磁共振仪: NMR Varian INOVA500NB; γ -氯丙基三甲氧基硅烷, 十八烷基二甲基叔胺, γ -氯丙基三乙氧基硅烷: TCI 东京化城; 十二烷基二甲基叔胺: ACROS; 三乙烯二胺: Alfa Aesar; 无水甲醇: 广州化学试剂厂, 用 4A 型分子筛干燥脱水后使用; 冰醋酸: 广州化学试剂厂, AR; 高氯酸: 广州化学试剂厂; 醋酸汞: 姜堰市环球试剂厂, AR; 结晶紫: 国药集团化学试剂有限公司, AR。

2.2 化合物 3a, 3b, 3c, 3d, 3e 的合成

3a, 3b 的合成通法: 在 10 mL 微波反应管中加入 γ -氯丙基三甲氧基硅烷 (6 mmol)、叔胺 (4 mmol)、无水甲醇 (反应物总质量的 12%), 加入搅拌子, 通入氮气, 将管内空气排出后盖好密封盖, 置于单模微波反应器内。设置微波功率为 100 W, 微波辐射搅拌下, 使反应体系温度由室温升至 150 °C, 然后在 150 °C 下继续反应 90 min 后, 停止反应。取混合物, 在冰醋酸无水体系中, 以结晶紫作为指示剂, 用高氯酸的冰醋酸溶液进行滴定, 依次计算出产品中剩余叔胺及生成的季铵盐的含量。

3c, 3d 的合成通法: 以无水乙醇代替无水甲醇作溶剂, 以防止反应过程中溶剂甲醇与原料 γ -氯丙基三乙氧基硅烷发生醇解反应。其他反应条件和操作方法同 **3a, 3b** 的合成方法。

3e 的合成: 三乙基二胺 (4 mmol), γ -氯丙基三甲氧基硅烷 (4 mmol), 反应温度 65 °C。其他反应条件和操作方法同 **3a, 3b** 的合成方法。

2.3 化合物 3a, 3b, 3c, 3d, 3e 的结构表征及产率

3a: 淡黄色液体, 产率为 89%。ESI-MS m/z : 461 (M^+); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 6.2, 7.4, 14.5, 17.2, 23.4, 23.6, 27.3, 30.7, 33.0, 49.7, 51.2。

3b: 淡黄色液体, 产率为 96%。ESI-MS m/z : 377 (M^+); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 6.4, 7.8, 14.5, 17.3, 23.5, 23.8, 27.5, 30.7, 33.0, 49.9, 51.3。

3c: 淡黄色液体, 产率为 93%。ESI-MS m/z : 419 (M^+); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 9.0, 14.7, 18.7, 18.9, 23.5, 23.8, 27.8, 30.1, 33.1, 51.5, 58.1。

3d: 淡黄色液体, 产率为 84%。ESI-MS m/z : 503 (M^+); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 9.0, 14.6, 18.6, 18.9, 23.5, 23.8, 27.7, 30.8, 33.1, 51.5, 58.2。

3e: 白色固体, 极易潮解, 产率 90%。ESI-MS m/z : 275 (M^+); ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 8.1, 16.7, 46.1, 53.3, 67.4, 与文献报道^[7]一致。

3 结 论

本文报道了以叔胺和氯丙基硅氧烷为原料, 采用微波辅助的加热方式合成有机硅季铵盐的方法。研究结果显示, 以 φ 为 12% 的甲醇或乙醇作溶剂, 在微波辐射条件下, 该反应在 150 °C (三乙基二

胺, 65 °C) 下只需反应 1.5 h, 就可以得到 84% ~ 96% 的高产率的目标产物。与普通热浴中回流反应方法相比, 微波辅助的合成方法反应时间短, 产率高, 明显具有省时、节能、高效等优势。相信随着微波技术的不断成熟, 该方法还有望在工业生产中得到广泛的应用。由于有机硅季铵盐的种类繁多, 本文只考察了部分类型底物的反应效果, 对于更广泛的底物的反应情况的研究工作还在进行中。

参考文献:

- [1] ISQUITH A J, ABBOTT E A, WALTERS P A. Surface-bonded antimicrobial activity of an organosilicon quaternary ammonium chloride[J]. *Applied Microbiology*, 1972, 24(6): 859 - 863.
- [2] RAAB K, BENDER W. Antimicrobial siloxane quaternary ammonium salt formulations, their preparation, and their use[P]. German Patent: DE 19928127C1, 2000: 12.
- [3] MURATA H, KOEPESEL R R, MATYJASZEWSKI K, et al. Permanent, non-leaching antibacterial surfaces - 2: How high density cationic surfaces kill bacterial cells[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(32): 4870 - 4879.
- [4] KLEIN S E. [3 - (Trimethoxysilyl) propyl] didecylmethylammonium salts and inhibiting growth of microorganisms therewith[P]. US Patent: 4394378, 1983: 4.
- [5] MIRANDA P B, PFLUMIO V, SAIJO H, et al. Chain-Chain interaction between surfactant monolayers and alkanes or alcohols at solid/liquid interfaces[J]. *J American Chemical Society*, 1998, 120(46): 12092 - 12099.
- [6] MEHTA P V, RANKA A I. Ionic organosilicon compounds and compositions thereof[P]. Indian Patent: 2006MU01070, 2006: 27.
- [7] GRUTTADAURIA M, RIELA S, APRILE C, et al. Supported ionic liquids. New recyclable materials for the L-proline-catalyzed aldol reaction[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006, 348(1 + 2): 82 - 92.
- [8] KAWAMURA M, SATO K. Magnetically separable phase-transfer catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2006 (45): 4718 - 4719.
- [9] FUJII K, HAYASHI S, KODAMA H. Synthesis of an Alkylammonium/Magnesium Phyllosilicate Hybrid Nanocomposite Consisting of a Smectite-Like Layer and Organosiloxane Layers[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(5): 1189 - 1197.
- [10] MATSUI K, SANDO S, SERA T, et al. Cerasome as an Infusible, cell-friendly, and serum-compatible transfection agent in a viral size[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(10): 3114 - 3115.
- [11] KATAGIRI K, HASHIZUME M, ARIGA K, et al. Preparation and characterization of a novel organic-inorganic nanohybrid "cerasome" formed with a liposomal membrane and silicate surface[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(18): 5272 - 5281.
- [12] 安秋凤, 肖丽萍, 黄玲. 季铵化硅烷的合成与应用[J]. *有机硅材料*, 2003, 17(4): 16 - 19.
AN Qiufeng, XIAO Liping, HUANG Ling. Synthesis & applications of quaternary ammonium silane[J]. *Silicone Material*, 2003, 17(4): 16 - 19.
- [13] 徐清, 蒋波, 詹晓力. γ -氯丙基三甲氧基硅烷季铵化反应中的溶剂效应研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(4): 640 - 644.
XU Qing, JIANG Bo, ZHAN Xiaoli. Study on solvent effect on quaternization of γ -chloropropyl trimethoxy siloxane[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2007, 21(4): 640 - 644.
- [14] 刘少杰, 史晓华. 一种有机硅季铵盐杀菌剂的制备方法[P]. 中国专利: CN1792158A, 2006: 6.
LIU Shaojie, SHI Xiaohua. Method for preparing organosilicon quaternary ammonium salt bactericide[P]. Chinese Patent: CN1792158A, 2006: 6.
- [15] SHIOZAWA K, KASHIWAZAKI S. Trialkyl(trimethoxysilylpropyl) ammonium halides[P]. Japanese Patent: JP61005086A, 1986: 4.
- [16] ZABLOTSKAYA A, SEGAL I, BELYAKOV S, et al. Silyl modification of biologically active compounds. 11. Synthesis, physico-chemical and biological evaluation of N-(trialkoxysilylalkyl) tetrahydro(iso, silaiso) quinoline derivatives[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2006, 20(2): 149 - 154.
- [17] MEBES B, LUEDI C. Preparation of bactericidal trialkoxysilylpropyl quaternary ammonium salts[P]. Indian Patent: WO8706587A1, 1987: 18.
- [18] ROTH C, SCHOENEWERK J, BOETTCHER H, et al. Bio-film-inhibiting protective layer containing silica nanoparticles[P]. German Patent: DE102004028543A1, 2005: 7.
- [19] 罗军, 蔡春, 吕春绪. 微波有机合成化学最新进展[J]. *合成化学*, 2002, 10(1): 17 - 24.
LUO Jun, CAI Chun, LYU Chunxu. Recent development of microwave-induced organic reaction chemistry[J]. *Chinese J Synthetic Chemistry*, 2002, 10(1): 17 - 24.
- [20] GIMESI O, RADY G, ERDEY L. Determination of quaternary heterocyclic ammonium bases and their salts in glacial acetic acid[J]. *Acta Chirurgica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1967, 52(4): 343 - 348.