

# 水热辅助相转移催化水解十二烷基苄氯的研究

孙美玲<sup>1</sup>, 胡学一<sup>1</sup>, 方云<sup>1</sup>, 方银军<sup>2</sup>

(1. 江南大学 化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122;

2. 赞宇科技集团股份有限公司, 浙江 杭州 310030)

**摘要:**采用超声、微波、水热、相转移催化等多种方法对  $n$ -十二烷基苄氯的碱性水解反应进行初步尝试, 其中相转移催化与水热条件偶合水解获得了成功。优化的工艺条件为: 十二烷基二甲基苄基氯化铵为相转移催化剂, 在 130 °C 下碱性水热反应 16 h, 此条件下  $n$ -十二烷基苄醇的产率达到 93.6%。

**关键词:**十二烷基苄氯; 水解; 水热; 相转移催化

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1001-1803(2017)12-0673-04

DOI: 10.13218/j.cnki.csdc.2017.12.003

## Investigation for hydrolysis of dodecylbenzyl chloride by hydrothermal – assisted phase transfer catalysis

SUN Mei-ling<sup>1</sup>, HU Xue-yi<sup>1</sup>, FANG Yun<sup>1</sup>, FANG Yin-jun<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Zanyu Technology Group Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310030, China)

**Abstract:** Hydrolysis of  $n$ -dodecylbenzyl chloride was preliminarily tested separately by means of ultrasonic wave, microwave, hydrothermal and phase transfer catalysis, and finally the hydrothermal – assisted phase transfer catalysis succeeded. Based upon the test results, the conclusion is to use dodecyldimethylbenzylammonium chloride as the phase transfer catalyst and the reaction is conducted under alkaline condition with hydrothermal assistance at 130 °C for 16 h. The yield achieves 93.6%.

**Key words:** dodecylbenzyl chloride; hydrolysis; hydrothermal; phase transfer catalysis

短链烷基苄醇是一类非常重要的化工产品及精细化工中间体, 可用于制备香料<sup>[1]</sup>、新型药物或化妆品载体<sup>[2]</sup>, 磺化、氯化、硝化后用作染料或助染剂<sup>[3]</sup>, 彩显冲洗中可作为渗透引导剂<sup>[4]</sup>, 同时也可作为涂料的退漆剂<sup>[5]</sup>、防腐剂和麻醉剂<sup>[6]</sup>等被广泛应用<sup>[7-9]</sup>。合成烷基苄醇的主要方法有烷基苯氧化法<sup>[10]</sup>、烷基苯甲醛加氢法<sup>[11]</sup>、烷基苯甲酸甲酯还原法<sup>[12]</sup>和烷基苄氯水解法<sup>[13]</sup>等, 其中烷基苄氯水解法是目前工业上最常用的烷基苄醇的生产方法。但文献大多为苯甲醇和短链烷基苄醇的合成方法, 很少涉及长链烷基苄醇的合成报道。

长链烷基酚是合成应用性能优秀的非离子表面活性剂 TX 系列或 OP 系列的重要中间体, 该类产物因为

生物降解性差和具有环境毒性、雌激素效应<sup>[14]</sup>在全世界范围内被禁用或限用<sup>[15,16]</sup>。长链烷基苄醇是最有可能替代长链烷基酚合成兼具优秀应用性能和生物降解性的非离子表面活性剂的重要中间体, 本文以  $n$ -十二烷基苯为原料, 经过改良的 Blanc 氯甲基化反应和水解反应合成  $n$ -十二烷基苄醇, 为合成新型非离子表面活性剂提供中间体。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

$n$ -十二烷基苯,  $w > 99\%$ , 东京化成工业株式会社 (TCI); 十二烷基二甲基苄基氯化铵 (商品名

收稿日期: 2017-03-09; 修回日期: 2017-12-08

基金项目: 国家重点研发项目 (2017YFB03080900); 赞宇科研基金资助项目

作者简介: 孙美玲 (1991-), 女, 硕士研究生, 电话: 18352833669, E-mail: meilingsun1@163.com。

通讯联系人: 方云, 教授, 博士生导师, 电话: 18906180600, E-mail: yunfang@126.com。

1227)、十二烷基三甲基氯化铵(商品名 1231),  $w > 99\%$ , 上海麦克林生化科技有限公司; 其他试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。水热反应釜 (20 mL), 济南恒化科技有限公司; FLTA-2000 型红外光谱仪, 加拿大 ABB 公司; Avance III 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司。

## 1.2 实验方法

$n$ -十二烷基苄氯(以下简称十二烷基苄氯), 由本实验室参考改良的 Blanc 氯甲基化反应<sup>[17]</sup>自制,  $w > 98\%$ 。

$n$ -十二烷基苄醇(以下简称十二烷基苄醇)的制备: 将 6 mmol 碳酸钠(或其他碱)用 15 mL 去离子水(水-溶剂法时水与溶剂的体积比为 1:1.2)溶解, 加入 5 mmol 十二烷基苄氯, 相转移催化时再加入 1227(或其他季铵盐), 在指定条件下磁力搅拌反应一定时间, 反应结束后用石油醚萃取, 合并有机相, 旋蒸除去石油醚即得到十二烷基苄醇粗产物。将十二烷基苄醇粗产物经过多次去离子水洗洗涤去生成的盐以及加入的溶剂或相转移催化剂, 再用热甲醇溶解, 冷却后除去析出的十二烷基苄氯即可得到十二烷基苄醇纯品, 据此计算十二烷基苄醇的产率( $Y$ )。用 FT-IR 及 <sup>1</sup>H NMR 对产物的结构进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水解方法筛选

由于长链烷基苄氯的水溶性极低, 文献[18]采用十二烷基苄氯两步水解法合成十二烷基苄醇, 即将十二烷基苄氯先在乙酸钠/乙酸溶液中酯化, 然后再在氢氧化钾/甲醇溶液中水解生成醇。由于两步反应中均使用大量有机溶剂, 使十二烷基苄氯溶解在有机相中易于发生酯化和水解反应, 导致该反应不仅步骤多而且废弃物严重。本文尝试用一步法在碱性条件下直接将十二烷基苄氯水解成十二烷基苄醇, 以增加反应的原子经济性并增强工艺的绿色性。十二烷基苄氯不易水解的主要问题在于其难溶于碱水相造成传质困难, 因此, 本文探索在一步法水解中增强传质的手段, 例如混合溶剂增溶法、超声-微波辅助法、相转移催化法和

水热法等, 试图增大十二烷基苄氯与碱的接触概率从而增加反应效率, 几种增强传质手段的初步反应结果见表 1, 少量水解即指产物红外光谱图中出现较小羟基吸收峰。

表 1 十二烷基苄氯水解的增强传质手段及反应结果

Tab. 1 Means of enhanced mass transfer for hydrolysis of dodecylbenzyl chloride and experimental results

增强传质手段	反应结果	
水溶液法	氢氧化钠	无水解
	碳酸钠	无水解
	碳酸钾	无水解
水-溶剂法	DMSO	无水解
	乙醇	无水解
	乙二醇二甲醚	无水解
超声-微波辅助法	超声	无水解
	微波无负载	无水解
	微波有负载	无水解
相转移催化法	四丁基溴化铵	无水解
	1231	少量水解
	1227	少量水解
水热法	碳酸钠	无水解
	DMSO	无水解
	1227	少量水解

由表 1 的实验结果可知, 在碱性水溶液中无论是使用强碱还是弱碱均无水解发生, 且氢氧化钠会导致生成副产物二苄醚。在弱碱性(碳酸钠水溶液)条件下, 加入混合溶剂试图增溶十二烷基苄氯没有效果, 加以超声或微波辅助仍没有效果, 加入相转移催化剂后发现只有长链相转移催化剂可以导致发生少量水解, 且 1227 的效果略优于 1231, 这可能是相似相溶的效果。继续探索水热法, 使用弱碱性水溶液或混合溶剂时无水解发生, 加入 1227 时有少量水解发生。由于相转移催化剂可以方便地通过水洗从体系中分离, 有利于产物纯化和催化剂的回收利用, 因此下文将进一步探索将水热条件与相转移催化耦合用于水解十二烷基苄氯合成十二烷基苄醇。

### 2.2 水热辅助相转移催化水解条件的优化

相转移催化水解十二烷基苄氯的原理如下所示, 其中 QCl 为相转移催化剂。

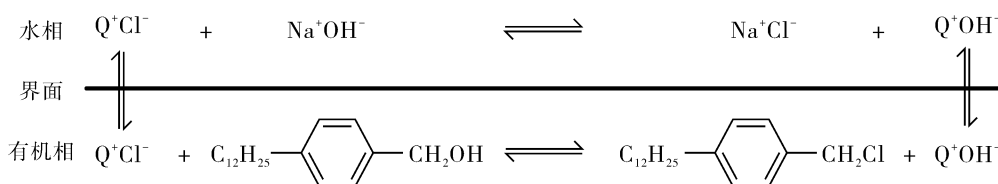


图 1 和 2 分别考察了相转移催化剂 1227 的摩尔

分数( $x$ )对常规加热条件(80 °C, 16 h)和水热条件

(130 °C, 16 h) 下十二烷基苄氯水解反应的影响。由图 1 和 2 可知,在常规加热条件下, $x < 10\%$  时,十二烷基苄氯几乎不发生水解,当  $x$  达到 15% 后十二烷基苄醇的产率明显提高到 78%,这可能是因为在常规加热条件下 1227 量不足时相转移催化作用不明显所致。而在水热条件下, $x = 5.6\%$  时十二烷基苄醇的产率即达到了 93.6%,继续增大  $x$  对进一步提高十二烷基苄醇的产率效果不明显,因此在水热条件下反应,选择相转移催化剂 1227 的摩尔分数为 5.6%。

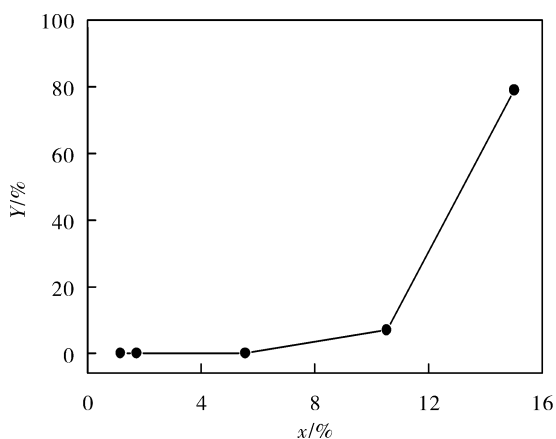


图 1 相转移催化剂的摩尔分数对常规加热水解反应的影响

Fig. 1 Effect of mole fraction of phase transfer catalyst on conventional thermal hydrolysis

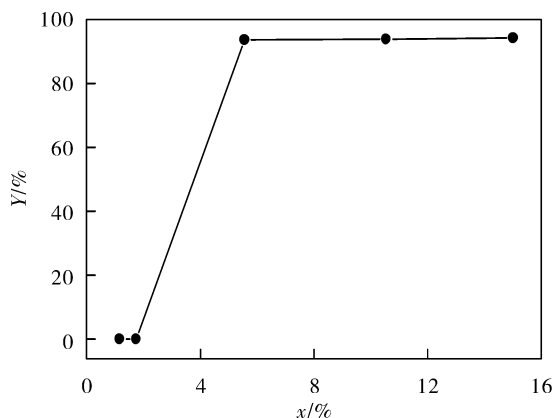


图 2 相转移催化剂的摩尔分数对水热水解反应的影响

Fig. 2 Effect of mole fraction of phase transfer catalyst on hydrothermal hydrolysis

图 3 考察了反应温度对水热条件下 ( $x = 5.6\%$ , 16 h) 相转移催化十二烷基苄氯水解反应的影响。由于水解反应是吸热反应,在 80 ~ 130 °C 间升高温度对提高产率有利,在 130 °C 时水解接近完全。温度过高副产物会增多,因此,温度选择 130 °C 为宜。

图 4 考察了反应时间对水热条件下 ( $x = 5.6\%$ , 130 °C) 相转移催化十二烷基苄氯水解反应的影响。由图 4 可见,水解反应前期反应速率增加较快,达 12 h 后十二烷基苄醇的产率增速减缓,16 h 后反应接近平

衡并已经达到 93.6%,故选择反应时间为 16 h。

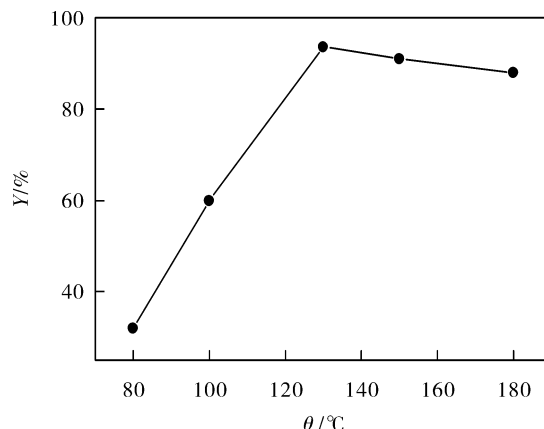


图 3 反应温度对水热水解反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on hydrothermal hydrolysis

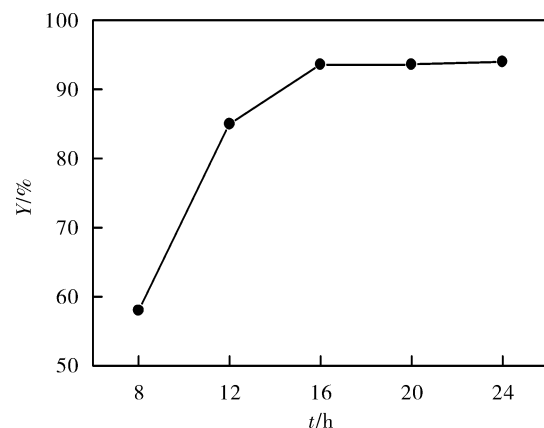


图 4 反应时间对水热水解反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on hydrothermal hydrolysis

## 2.3 产物结构表征

对最终获得的水解产物的分子结构进行表征,十二烷基苄氯和水解产物的红外光谱图如图 5 所示,水解产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图如图 6 所示,对  $^1\text{H}$  NMR 谱图解析的结果见表 2。

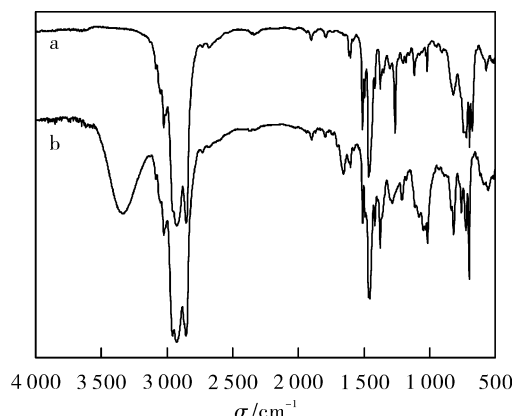


图 5 十二烷基苄氯 (a) 和十二烷基苄醇 (b) 的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of dodecylbenzyl chloride (a) and dodecylbenzyl alcohol (b)

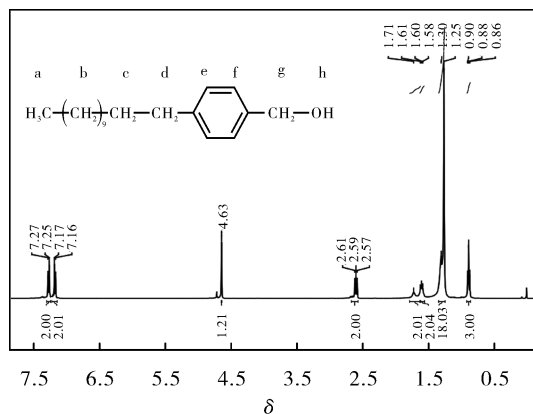


图 6 十二烷基苄醇的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 6 <sup>1</sup>H NMR spectrum of dodecylbenzyl alcohol

表 2 十二烷基苄醇的<sup>1</sup>H NMR 谱图解析

Tab. 2 Resolution of <sup>1</sup>H NMR spectrum of dodecylbenzyl alcohol

$\delta$	氢信号对应编号	相对积分值	理论积分值
7.25 ~ 7.27	f	2.00	2
7.16 ~ 7.17	e	2.01	2
4.63	h	1.21	1
2.57 ~ 2.61	g	2.00	2
1.61 ~ 1.71	d	2.01	2
1.58 ~ 1.60	c	2.04	2
1.25 ~ 1.30	b	18.03	18
0.86 ~ 0.90	a	3.00	3

对比十二烷基苄氯和水解产物的红外光谱可以发现,图 5a 中  $677\text{ cm}^{-1}$  处是 C - Cl 的伸缩振动吸收峰,图 5b 中  $677\text{ cm}^{-1}$  处无峰,初步说明十二烷基苄氯发生水解,且水解相对比较完全;图 5b 中  $3\ 342\text{ cm}^{-1}$  处是 -OH 的伸缩振动峰, $1\ 018\text{ cm}^{-1}$  处是 C - O 的伸缩振动峰,初步说明水解产物是目标产物十二烷基苄醇。<sup>1</sup>H NMR 的解析结果支持水解成功获得目标产物十二烷基苄醇的结论。

### 3 结论

本文以 *n* - 十二烷基苯为原料,经氯甲基化反应合成了十二烷基苄氯中间体,再通过水热辅助相转移催化水解反应合成了十二烷基苄醇。由于相转移催化剂 1227 分子结构单元与反应原料和产物的结构相近,提高了相转移催化剂对原料和产物的亲和力,因而使得十二烷基苄氯的碱性水解反应得以进行并有很高的水解选择性而不生成副产物醚;水热条件将有利于进一步加大十二烷基苄氯与水的相溶度,进而提高水解反应的产率。在本文的实验范围内获得的水热辅助相转移催化十二烷基苄氯水解合成十二烷基苄醇的优化条件为:相转移催化剂 1227 的摩尔分数为 5.6%,

130 °C 下水热反应 16 h,在此条件下十二烷基苄醇的产率可达 93.6%。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Shoji T, Shiroichi A, Akino K. Perfume composition; JP2011084617 [ P ]. 2011 - 04 - 28.
- [ 2 ] Rodier J D, Mahler B. Novel pharmaceutical or cosmetic carriers containing cyclic acetals; US11/568008 [ P ]. 2005 - 03 - 21.
- [ 3 ] Ferrero F, Periolatto M, Rovero G, et al. Alcohol - assisted dyeing processes; a chemical substitution study [ J ]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19(12) : 1377 - 1384.
- [ 4 ] 董代富. 苯甲醇在油溶彩色感光材料显影中的作用 [ J ]. 感光材料, 1990(4) : 43 - 44.
- [ 5 ] Marquis E T, Baldwin R E, Machac Jr J R, et al. Thickened paint and coating remover; US6239090 [ P ]. 2001 - 05 - 29.
- [ 6 ] Brown D. Local anesthesia for vein cannulation; a comparison of two solutions [ J ]. Journal of Infusion Nursing, 2004, 27(2) : 85 - 88.
- [ 7 ] Morita M, Suzuki S, Takayanagi T, et al. Ink for oil - based ball pen; US6786958 [ P ]. 2004 - 09 - 07.
- [ 8 ] Bessette S, Lindsay A, Enan E. Mineral oil, benzyl alcohol, citronellal, *d* - limonene, safflower oil, soybean oil, or sesame oil; US10/014797 [ P ]. 2001 - 12 - 14.
- [ 9 ] Mohammadi F. Silicone elastomer emulsions stabilized with pentylene glycol; US6548074 [ P ]. 2003 - 04 - 15.
- [ 10 ] Gonzalez M A, Howell S G, Sikdar S K. Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase [ J ]. Journal of Catalysis, 1999, 183(1) : 159 - 162.
- [ 11 ] Saadi A, Rassoul Z, Bettahar M M. Gas phase hydrogenation of benzaldehyde over supported copper catalysts [ J ]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 164(1) : 205 - 216.
- [ 12 ] Zhang J, Gao X, Zhang C, et al. Highly efficient system for reduction of carboxylic acids and their derivatives to alcohols by  $\text{HfCl}_4/\text{KBH}_4$  [ J ]. Synthetic Communications, 2009, 39(9) : 1640 - 1654.
- [ 13 ] Hu Y L, Jiang H, Zhu J, et al. Facile and efficient hydrolysis of organic halides, epoxides, and esters with water catalyzed by ferric sulfate in a PEG<sub>1000</sub> - DAIL[  $\text{BF}_4$  ]/toluene temperature - dependent biphasic system [ J ]. New Journal of Chemistry, 2011, 35(2) : 292 - 298.
- [ 14 ] 陈小泉, 古国榜. 烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为和环境风险评价 [ J ]. 日用化学工业, 2001, 31(6) : 30 - 33.
- [ 15 ] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, et al. Nonylphenol in the environment; a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters [ J ]. Environment International, 2008, 34(7) : 1033 - 1049.
- [ 16 ] 陆颖, 刘雪锋, 方云. 十二烷基苄醇聚氧乙烯醚的合成及性能 [ J ]. 日用化学工业, 2012, 42(2) : 79 - 83.
- [ 17 ] Raterink H R. Chloromethylation; US2630459 [ P ]. 1953 - 03 - 03.
- [ 18 ] Itoh Y, Yamamoto K, Horiuchi S. Surface - active and photochemical properties of sodium *p* - dodecylbenzylsulfate in aqueous solution [ J ]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2012, 33(6) : 812 - 815.

(编辑:周 婷)