

# 三苯基 盐的合成及其杀菌性能评定

卜洪忠, 高旭, 姚 成

(南京工业大学理学院, 江苏 南京 210009)

**[摘要]** 以 1-氯代十二烷、1-溴代十二烷和三苯基膦为原料合成了三苯基 盐产品十二烷基三苯基氯化 (DTPPC) 和十二烷基三苯基溴化 (DTPPB), 产率分别为 61.4% 和 70.9%, 并进行了红外光谱分析和元素分析鉴定. 用磷钼酸喹啉容量法对产品进行了测定, DTPPC 和 DTPPB 的百分含量分别为 98.94% 和 98.83%. 杀菌性能评定的结果表明: 当 DTPPC 和 DTPPB 的浓度均为 50 ug/mL 时, 对硫酸盐还原菌的杀菌率分别为 100% 和 99.9%; 当 DTPPC 和 DTPPB 的浓度均为 100 ug/mL 时, 对异养菌的杀菌率分别为 99.8% 和 99.7%. 产品对硫酸盐具有良好的杀菌效果.

**[关键词]** 十二烷基三苯基氯化 (DTPPC), 十二烷基三苯基溴化 (DTPPB), 合成, 杀菌性能

**[中图分类号]** TQ 455.4<sup>+</sup>4 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1672-1292(2005)02-0061-03

## Synthesis of Triphenyl Phosphonium Salts and their Bactericidal Properties

BU Hongzhong GAO Xusheng YAO Cheng

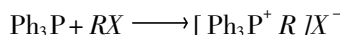
(School of Sciences Nanjing University of Technology, Jiangsu Nanjing 210009 China)

**Abstract** Two substances-dodecyltriphenyl phosphonium chloride(DTPPC) and dodecyltriphenyl phosphonium bromide(DTPPB) are respectively synthesized from 1-dodecane chloride, 1-dodecane bromide and triphenyl phosphonium with the yields of 61.4% and 70.9%. Their structures are identified by IR and element analysis. The two chemicals are identified by volumetric method of quinoline phosphomolybdate, and the contents of DTPPC and DTPPB are 98.94% and 98.83% respectively. Test of their bactericidal properties shows that bactericidal efficiencies on sulfate-reducing bacteria(SRB) are 100% and 99.9% respectively when the concentration is 50ug/mL and they are 99.8% and 99.7% on heterotrophic bacteria(HB) respectively when it is 100 ug/mL. DTPPC and DTPPB are effective bactericides on SRB.

**Key words** dodecyltriphenyl phosphonium chloride(DTPPC), dodecyltriphenyl phosphonium bromide(DTPPB), synthesis, bactericidal property

季 盐作为 Wittig 试剂、相转移催化剂、表面活性剂等都有较广泛的用途. 季 盐也是新一代高效、广谱、低毒杀菌剂, 不仅杀菌能力强, 而且具有泡沫低、粘泥剥离能力强和宽的 pH 值适用范围等特点<sup>[1~3]</sup>. 有关其杀菌性能的文献报道, 国内还很少见<sup>[4]</sup>. 当  $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{R}]/\text{X}^-$  型季 盐中 R 的碳原子数较高时难以合成及纯化. 对这些季 盐的制备、纯化、物理常数等国外虽有报道, 但不具体, 也不完全<sup>[5]</sup>. 本文以 1-氯代十二烷、1-溴代十二烷和三苯基膦为原料合成了十二烷基三苯基氯化 (dodecyltriphenyl phosphonium chloride DTPPC) 和十二烷基三苯基溴化 (dodecyltriphenyl phosphonium

bromide DTPPB), 反应如下:



式中,  $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

并对产品进行了 IR 和元素分析鉴定, 对它们的杀菌性能进行了评定.

## 1 实验

### 1.1 主要仪器及试剂

仪器: 有机合成装置; 真空干燥箱; 真空泵; AVATAR370 FT-IR 红外分光光度计 (美国尼高力公司); Flash 1112A 型元素分析仪 (意大利 Thermo Fnhigan).

收稿日期: 2005-03-10

作者简介: 卜洪忠 (1968-), 讲师, 主要从事分析和精细合成的教学与研究. E-mail: njhzh@sina.com

试剂: 1-氯代十二烷 (AR, 上海化学试剂采购供应站); 1-溴代十二烷 (AR, 上海化学试剂采购供应站); 三苯基膦 (CP, 上海试剂一厂); 乙酸乙酯 (AR, 联试化工试剂有限公司); 乙醚 (CP, 上海马陆制药厂); N, N-二甲基甲酰胺 (AR, 上海久亿化学试剂有限公司); 正己烷 (AR, 上海化学试剂采购供应站).

1.2 合成方法

1.2.1 十二烷基三苯基氯化 的合成

将 26.2 g 三苯基膦、20.5 g 1-氯代十二烷和 30 mL N, N-二甲基甲酰胺加入装有回流冷凝管的三颈烧瓶中, 在氮气保护下, 加热回流, 反应 36 h 后, 冷却, 在减压下蒸除溶剂. 将产物溶于 100 mL 水中, 用 80 mL 正己烷萃取三次, 在真空干燥箱中干燥, 得到浅黄色蜡状固体. 将固体溶入 30 mL 乙酸乙酯中, 用乙醚进行沉淀, 抽滤, 得到 28.6 g 白色蜡状固体, 产率为 61.4%.

1.2.2 十二烷基三苯基溴化 的合成

以 24.9 g 1-溴代十二烷代替 20.5 g 1-氯代十二烷进行合成, 反应 12 h, 其它条件及操作与上述步骤相同. 得到 36.2 g 白色蜡状固体, 产率为 70.9%.

1.3 分析方法

以浓硝酸预分解产品, 再用高氯酸分解其中的磷成正磷, 然后用磷钼酸喹啉容量法测定产品的含量.

1.3.1 试样溶液的配制

准确称取 10 g 左右的 DTPPC 或 DTPPB 试样于 100 mL 烧杯中, 加水搅拌, 溶解, 定量转移入 500 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 摇匀备用.

1.3.2 磷含量的测定

准确吸取上述试样溶液 5 mL 于 250 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 摇匀, 盖上表面皿, 置可调电炉上, 慢慢沸腾至溶液快干时, 取下稍冷, 加入 10 mL 高氯酸, 重复上述操作, 然后取下, 冷却至室温后, 加入 100 mL 水, 加入 10 mL 1:1 硝酸溶液和 40 mL 喹钼柠酮试剂, 盖上表面皿, 在近沸的水浴中加热, 使烧杯内的反应物达到 90 ± 2℃, 保温 0.5 min 后取出并冷却至室温, 冷却过程中摇动 3 ~ 4 次. 用中等紧密滤纸先将上层清液滤完, 然后以倾斜法洗涤沉淀 3 ~ 4 次, 每次用水 25 mL, 将沉淀转移到滤器上, 继续用水洗涤至滤液无酸性 (取约 20 mL 滤液, 加 1 滴指示剂和 1 滴氢氧化钠溶液, 所呈颜色与处理同体积蒸馏水所呈颜色相近为止), 将沉淀连同滤纸转移到原锥形瓶中, 加入过

量约 10 mL 的 0.5 mol/L 氢氧化钠标准溶液, 记下所加 NaOH 溶液体积数 V<sub>1</sub> (mL), 充分搅拌至沉淀溶解, 加 100 mL 不含二氧化碳的水, 摇匀. 加 5 滴混合指示剂, 用 0.25 mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由紫色变为微黄色为终点, 记下耗用的盐酸溶液体积数 (V<sub>2</sub>). 同时进行空白试验.

计算公式参见文献 [ 6 ].

2 结果与讨论

2.1 产品的合成时间

由于卤代烃中 C—Cl 键的键能大于 C—Br 键的键能, 断开 C—Cl 键比 C—Br 键需要更多的能量, 故在其它条件相同的情况下, 十二烷基三苯基氯化 的合成时间应长于十二烷基三苯基溴化 的合成时间.

2.2 溶剂 N, N-二甲基甲酰胺对产品产率的影响

在氮气保护及反应时间相同的条件下, 将反应的产率以 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂和不加溶剂进行了比较, 结果见表 1.

表 1 溶剂 DMF 对反应产率的影响

产品	反应时间	不加溶剂 ( 120℃ )	DMF (回流)
DTPPC	36 h	13.7%	61.4%
DTPPB	12 h	18.5%	70.9%

从表 1 结果可以看出, 溶剂 N, N-二甲基甲酰胺对反应的产率有较大的提高. 主要由于 N, N-二甲基甲酰胺的介电常数为 37 ~ 38, 偶极矩为 3.82D, 属于偶极 (极性) 非质子溶剂. 它的非质子性决定了其分子中的氢与其它原子结合牢固, 不能给出质子与 Ph<sub>3</sub>P 形成 Ph<sub>3</sub>PH<sup>+</sup>, 所以 Ph<sub>3</sub>P 的活性较高, 对反应有利. 它的强极性决定了它是极性化合物 1-氯代十二烷、1-溴代十二烷及三苯基膦的良好溶剂, 从而有利于反应物分子在溶剂中的有效碰撞, 提高了反应活性, 故能大大提高反应的产率.

2.3 产品的红外光谱解析

2.3.1 十二烷基三苯基氯化 的红外光谱解析

DTPPC 的红外光谱表现出以下振动: 2 970 cm<sup>-1</sup> 饱和 C—H 键不对称伸缩振动; 2 900 cm<sup>-1</sup> 饱和 C—H 键对称伸缩振动; 1 590 cm<sup>-1</sup>, 1 500 cm<sup>-1</sup>, 1 460 cm<sup>-1</sup> 苯环的骨架振动; 1 470 cm<sup>-1</sup> 饱和 C—H 键不对称弯曲振动; 1 370 cm<sup>-1</sup> 饱和 C—H 键对称弯曲振动; 1 250 cm<sup>-1</sup> 与 P 成键的 C—H 键对称弯曲振动; 720 cm<sup>-1</sup> —(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—, n ≥ 4 的骨架振动; 710 cm<sup>-1</sup> C—Cl 键伸缩振动; 650 cm<sup>-1</sup> C—P 键伸缩振动.

2.3.2 十二烷基三苯基溴化 的红外光谱解析

DTPPB的红外光谱表现出以下振动: 2 970  $\text{cm}^{-1}$ 饱和 C—H 键不对称伸缩振动; 2 900  $\text{cm}^{-1}$ 饱和 C—H 键对称伸缩振动; 1 590  $\text{cm}^{-1}$ , 1 500  $\text{cm}^{-1}$ , 1 460  $\text{cm}^{-1}$ 苯环的骨架振动; 1 470  $\text{cm}^{-1}$ 饱和 C—H 键不对称弯曲振动; 1 370  $\text{cm}^{-1}$ 饱和 C—H 键对称弯曲振动; 1 250  $\text{cm}^{-1}$ 与 P 成键的 C—H 键对称弯曲振动; 720  $\text{cm}^{-1}$ —(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—,  $n \geq 4$ 的骨架振动; 650  $\text{cm}^{-1}$  C—P 键伸缩振动; 560  $\text{cm}^{-1}$  C—Br 键伸缩振动.

2.4 产品的元素分析

分别对两种产品的 C、H、P 三种元素百分含量进行了分析, 结果如表 2 所示.

表 2 产品的元素分析

产品	元素	理论值 /%	测定值 /%
DTPPC	C	77.15	77.34
	H	8.63	8.71
	P	6.63	6.56
DTPPB	C	70.44	70.61
	H	7.88	7.97
	P	6.05	5.99

由表 2 可以看出, 测定值与理论值基本一致.

2.5 产品的化学分析

分别对产品进行了 6 次平行测定, 结果如表 3 所示.

表 3 磷钼酸喹啉容量法测定产品的结果

产品	本法测定值 /%	平均值 / %	相对标准偏差 /%	置信区间 /% (99% 置信度)
DTPPC	98.85, 99.02, 98.83	98.94	0.10	98.94 ± 0.16
	99.03, 99.04, 98.87			
DTPPB	98.72, 98.92, 98.76	98.83	0.12	98.83 ± 0.20
	98.93, 98.70, 98.95			

由表 3 可见, 两种产品测定结果的精密度较好.

3 杀菌性能评定

分别测定了两种产品在不同浓度下对硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria SRB) 和异养菌 (heterotrophic bacteria HB) 的杀菌效果, 结果如表 4 所示.

表 4 产品对硫酸盐还原菌 (SRB) 和异养菌 (HB) 的杀菌效果

产品	浓度 / ( $\mu\text{g/mL}$ )	对 SRB 杀菌率 /%	对 HB 杀菌率 /%
DTPPC	20	98.7	62.1
	50	100.0	89.6
	100	100.0	99.8
DTPPB	20	97.3	58.5
	50	99.9	87.4
	100	100.0	99.7

结果表明, 当浓度为 20  $\mu\text{g/mL}$  时, 两种产品对硫酸盐还原菌均具有良好的杀菌效果. 当浓度为 100  $\mu\text{g/mL}$  时, 两种产品对异养菌具有很好的杀菌效果. 但总体上看, 两种产品对硫酸盐还原菌的杀菌效果较好, 对异养菌的杀菌效果相对较差.

4 结论

- (1) 合成了两种产品十二烷基三苯基氯化 和十二烷基三苯基溴化 .
- (2) 产品对硫酸盐还原菌具有良好的杀菌效果, 对异养菌的杀菌效果相对较差.

[参考文献]

[1] 李本高. 循环冷却水用杀生剂季 盐 [J]. 石油炼制, 1993, 24(12): 53–57

[2] Kurt Moedritzer, Webster Groves. Antiseptic detergent compositions [P]. US Patent 3281365, 1966–10–25.

[3] Kanazawa Ikeda Endo. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. V. synthesis and antibacterial activity of polyesters releasing phosphonium biocides [J]. J Polym Sci (Part A: Polym Chem), 1993, 31(12): 3003–3011

[4] 姚成, 卜洪忠, 王小康, 等. 杀菌剂 DTPC 和 TTPC 的合成及应用研究 [J]. 工业水处理, 1999, 19(3): 16–18

[5] 杨光, 曾昭琼. 几种  $\text{Ph}_3\text{P}^+ \text{RX}^-$  型季 盐的合成 [J]. 化学试剂, 1992, 14(6): 344–345

[6] 姚成, 卜洪忠, 徐丽娜, 等. 季 盐三丁基十四烷基氯化 (TTPC) 的测定 [J]. 工业水处理, 1999, 19(4): 34–35

[责任编辑: 严海琳]