

内酰胺类二硫化物的合成及性能分析

徐其强

上海竺翎化工有限公司 上海 200000

摘要: 随着我国化工行业快速发展,以及药品需求缺口的扩大,化工及药品公司试剂合成、加工等要求逐渐提高。对于内酰胺类二硫化物,人们既要掌握其用途,又要归纳结构设计特征,为内酰胺类二硫化物合成提供思路,实现其性能的稳步提升,再次为我国化工及药品公司发展提供助推力。本文在内酰胺类二硫化物介绍的基础上,通过实验设计的方式准备所需试剂、仪器,并掌握合成路线、了解化合物合成要点,最后进行结果分析、性能评价,确保内酰胺类二硫化物合成及性能分析呈良性循环。

关键词: 内酰胺类;二硫化物;合成;性能

引言:

近年来,硫化剂在化工生产活动中的应用范围较广,然而硫化剂性能对化工产品质量有至关重要的影响,基于此,要在硫化剂合成及性能方面展开研究,以便丰富研究内容,得出具有实践参考价值的研究结论。其中内酰胺类二硫化物合成方式包括戊内酰胺合成、庚内酰胺合成、己内酰胺二硫化物合成等,不同合成物的条件、性能表现等存在差异,进而影响所在单位的综合效益。可见,本文深入研究内酰胺类二硫化物的合成及性能具有必要性和迫切性。

1 内酰胺类二硫化物

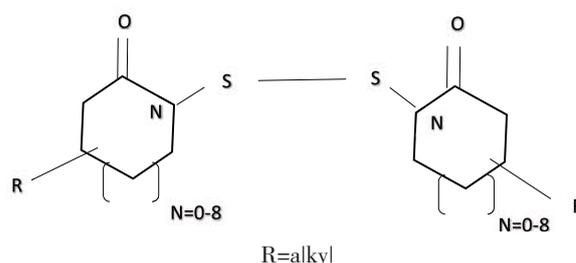
1.1 具体应用

用于构成硫化体系:内酰胺类二硫化物与硫化剂DTDM的作用存在相同之处,在硫化条件具备的情况下,生成一定活性硫,当活性硫与硫磺混合,那么极易形成耐高温、耐压缩的硫化胶,一定程度上扩大硫化胶的使用范围,同时,丰富硫化胶的应用功能^[1]。

用于橡胶工业:内酰胺类二硫化物合成前经化学结构调整丰富产品功能、提升产品性能,其中橡胶硫化剂在温度变化(温度升高)的情况下形成活性硫,为反应开展提供条件。硫磺给予体在硫化反应作用下,会出现单硫键、双硫键混合情况,一定程度上延长硫化胶使用寿命,并且具备耐老化特征^[2]。

除此之外,发达国家日本、德国等广泛研究内酰胺类二硫化物,围绕合成方式、性能表现等深入研究,确保内酰胺类二硫化物的特点全面显现,为多领域推广提供可靠支持,同时,促进我国化工及药品公司可持续发展。

1.2 结构设计



基于结构设计来掌握内酰胺类二硫化物的加工、分解步骤,无亚硝胺,意味着试剂生产、产品应用的危险性降低,不会威胁人体健康。然而试剂产品安全性检测活动要全过程推进,对此化工及药品公司的员工要强化责任意识,树立精细化工作理念,为内酰胺类二硫化物结构设计贡献绵薄之力。

2 实验设计

2.1 试剂及仪器

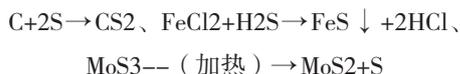
试剂包括己内酰胺(产自济南元素化工有限公司)、丁内酰胺(产自广州市腾利化工有限公司)、乙酸乙酯(产自济南鸿科化工有限公司)、盐酸羟胺(产自郑州祺临化工产品有限公司)、25%发烟硫酸(产自双狮精细化工有限公司)、环庚酮(产自上海有朋化工有限公司)等^[3]。

表1 实验仪器的产地及型号

仪器名称	产地	型号
PH 仪	北京同德创业科技有限公司	WSPHS-3C
核磁共振仪	赛默飞世尔科技(中国)有限公司	picoSpin 80
高效液相色谱仪	岛津公司	Nexera-i
液质联用仪	上海中科同力化工材料有限公司	安捷伦 LCMS6120
蒸发仪器	河南兰帆实业有限公司	RE-100L
紫外检测器	上海伍丰科学仪器有限公司	EX1700

仪器主要有PH仪、核磁共振仪、高效液相色谱仪、液质联用仪、蒸发仪、紫外检测器等, 各类仪器的产地及型号如表1所示。

2.2 合成路线



2.3 化合物合成

戊内酰胺合成的操作步骤: 以中间体环戊酮肟合成为例, 准备烧杯、搅拌棒、PH仪, 以及冰水、盐酸羟胺、氨水溶液、环戊酮等, 接下来按步骤操作: 烧杯内置入盐酸羟胺(17.5g, 0.22mol)→环戊酮(15g, 0.18mol)分两次加入烧杯→滴入25%氨水溶液, 使用PH仪测量酸碱值为7, 温度约38摄氏度→实际温度达到要求后, 应用搅拌棒搅拌26min~28min→冷却、静置, 直到达到零摄氏度→析出白色固体→用冰水过滤→风干处理, 直到所吸出固体达到17.1g, 保证88.5%的收取率。

庚内酰胺合成的操作步骤: 对于中间体环庚酮肟的合成步骤, 同样准备好试剂、仪器设备等, 烧杯内置入盐酸羟胺(20.8g, 0.24mol)→环庚酮(18.5g, 0.21mol)在15min之内分两次加入烧杯→滴入26%氨水溶液, 使用PH仪测量酸碱值为7, 水浴温度约58摄氏度→实际温度达到要求后, 应用搅拌棒搅拌25min~27min→冷却、静置, 直到达到零摄氏度→析出白色固体→用冰水过滤→风干处理, 直到所吸出固体达到12.5g, 保证90.1%的收取率^[4]。

己内酰胺二硫化物合成的具体步骤: 己内酰胺溶解、三氯乙烯、吡啶混合, 对应的用量分别是10.8g、0.6mol; 98mol; 7.5g、0.12mol。混合过程中搅拌处理, 从而加快混合液流动速度, 达到降温目的, 当混合液温度与室内温度一致, 己内酰胺溶解后滴加溶有8.5ml的三氯乙烯溶液, 其中内含6.54g、0.04mol的S₂C₁₂, 滴加时间150min, 随着S₂C₁₂滴加次数增多, 会有白色固体析出。滴加动作结束后, 室温继续搅拌120min, 接下来进行抽滤处理, 其中母液用4.8%NaHCO₃(100mL)洗涤, 无水MgSO₄干燥, 用旋转蒸发仪除去三氯乙烯, 残余物加入乙酸乙酯(18mL)溶解, 然后在五摄氏度的环境中静置, 过滤析出得到约9.7g粗品, 收率65%。

戊内酰胺合成、庚内酰胺合成、己内酰胺二硫化物合成的具体方案因情况不同而多样化设置, 要想保证内酰胺类二硫化物合成效果的最佳化, 试验人员要全面考虑, 细致分析合成方案的实用性、经济性、可操作性, 择优选择适合的方案。

3 结果分析

3.1 戊内酰胺合成

第一, 材料制备。事先了解羟胺盐在反应中的表现, 以环戊酮肟收率为衡量依据。当原料选为盐酸羟胺, 是因为反应回收率偏高, 再加上实验环节固体分离步骤简单, 实现低成本、高效率分离目的^[5]。相对而言, 一旦原料为硫酸羟胺, 则分离环节极易因温度控制不当而延长反映回收时间、降低回收率, 因此优选盐酸羟胺。在此期间, 工作人员要注意盐酸羟胺用量, 参照相关理论适当控制反应环节的盐酸羟胺用量, 保证反应的充分性, 加快反应物转换率, 实现低成本、高效率反应目标, 避免原料浪费, 满足经济性、高效性需求。需注意的是, 严控反应环节的影响因素, 除了原料种类、原料用量外, 还应细致观察酸碱度值的变化, 当酸碱度小于5, 说明盐酸羟胺过量28%, 环戊酮转化率较低, 导致资源浪费; 当pH等于7, 经检测得知, 存在少量环戊酮, 对于尚未转化环戊酮, 主要保证氨水用量适宜性原则, 确保反应平衡性, 实现完全转化。此外, 温度因素也是重要影响因素, 一旦实际温度高于规定的温度(75摄氏度), 那么环戊酮肟颜色会由白色变为粉色、深红色, 甚至是棕色, 即便使用色谱仪进行分析, 仍存在杂质无效识别现象, 进而影响检测结果的真实性和完整性。一般来说, 温度与时间相关联, 如果时间较短, 那么温度变化造成影响较小, 导致实验结果缺乏可靠性^[6]。基于此, 要做好综合因素分析工作, 在充分准备的前提下进行戊内酰胺合成。

第二, 确定反应条件, 反应过程中应用盐酸羟胺、环戊酮, 其中, 羟胺用量多于环戊酮摩尔, 二者的比例关系即1.25:1; 对于反应温度, 促进反应且有效反应的温度条件即40℃; 对于酸碱度值的合理化控制, 要想达到7的控制效果, 利用氨水进行酸碱度值调节, 形成环戊酮肟。基本反应条件确定后, 接下来在20%发烟硫酸条件下进行Beckmann重排(温度约100摄氏度, 收取率约95%)。

3.2 庚内酰胺合成

庚内酰胺合成阶段受温度、原料摩尔比、硫酸使用量、温度等因素影响, 各项因素分析为: 一般来说, 反应温度超过五十摄氏度, 但不高于六十摄氏度, 在适宜的温度区间内, 环庚酮肟收率将达到最高, 实现原料充分利用, 取得良好的经济效益。对于原料摩尔比, 在上述反应条件下, 盐酸与环庚酮之比为1.5:1。工作人员既要观察温度变化, 又要分析温度与收取率间的关系,

一旦收取率降低,应深入了解现象背后的原因,以碳链增加为切入点,据此掌握盐酸羟胺反应速率。经分析得知,羟胺用量一旦增加,则温度要相应提高,否则会增加反应难度。对于硫酸用量,当每0.14mol环戊酮肟使用硫酸量为13mL时,收率最高为86.4%;硫酸量多于13mL时,庚内酰胺的收率在达到最高后逐渐下降,究其原因,硫酸用量增加,氨水用量控制不当,致使收取率下降^[7]。

总结反应条件的确定,即用盐酸羟胺和环庚酮反应,羟胺与环庚酮摩尔比1.5:1;反应温度控制在60℃;氨水调节反应液pH值为7;反应条件如上述所示,则分离最高收率可达89.1%。20%发烟硫酸条件下,以Beckmann重排的方式控制重排温度,适宜温度即100℃,以85.4%的收率获取庚内酰胺。工作人员总结产物结构表征,以图表形式直观显现,既能提高实验结果的参考价值,又能为后续实验分析提供依据,真正缩短提高实验分析的有效性。

3.3 己内酰胺二硫化物合成

分析己内酰胺二硫化物合成结果,在反应溶剂、缚酸剂两方面优选,同时,优化合成工艺条件。对于反应溶剂,在控制溶剂条件的情况下,基于缩合反应推进己内酰胺二硫化物合成^[8]。在这一过程中,全面掌握己内酰胺在各种溶剂中温度、溶解度的变化,举例来说,苯温度为40摄氏度时,对应的溶解度为850g/L;甲醇温度为10摄氏度,对应溶解度为1850g/L。缚酸剂选取时,以酞酰亚胺为例,氮原子在羰基辅助下,与碱金属生成氢氧化物反应,在强碱作用下生成盐。当缚酸剂为NaOH、吡啶时,溶剂均为石油醚、三氯乙烯时,试验评价结果分别为非均相,缚酸效果差;均相,缚酸效果良好。合成工艺条件动态调节,通过正交实验、正交表显示等方式进行分析,从中获取最优的实验条件,从而提高产品收取率。

4 性能评价

分析天然橡胶中添加适量的硫化剂,据此分析内酰胺类二硫化物的性能,从门尼烧焦性能、老化性能两个方面展开评价。对于烧焦性能,以往硫磺硫化体系的门尼烧焦时间较短,加工工艺繁琐,加工危险性较高,难以保证产品效率,当硫化剂适当增加,那么安全性随之增强,所取得的加工效果满足预期。对于老化性能,围绕硫化胶热空气老化前后的拉伸强度进行分析,在这一过程中分析实验及空白实验,记录硫化温度不同情况下,

硫化胶性能的改变。热空气老化20小时后,拉伸强度下降,但定伸应力相应增强的特殊条件即达到280%的定伸应力。酰胺类二硫化物自由基的耐高温性、抗老化性能较强,避免产品变形,一定程度上延长产品的寿命周期。性能评价过后,结合评价结果适当改进酰胺类二硫化物合成方案,保证产品性能的良好,提高产品利用率,最终增加企业经济效益和社会效益。

5 结论

综上所述,内酰胺类二硫化物合成操作因市场需求变化而调整,了解戊内酰胺合成、庚内酰胺合成、己内酰胺二硫化物合成的基本条件,并且掌握合成操作的步骤。以实验方式分析戊内酰胺合成、庚内酰胺合成、己内酰胺二硫化物合成的结果,从而全面了解合成条件,为后续研究起到铺垫作用。不仅如此,有序进行性能评价,结合评价结果改进内酰胺类二硫化物合成方案,从而提高产品效率,增加产品份额。

参考文献:

- [1]杨萍,刘蕾,蒋宇.耐甲氧西林金黄色葡萄球菌MRSA252辅酶A二硫化物还原酶缺失延缓苯唑西林的次级损伤效应[J].微生物学报,2019,59(12):2296-2305.
- [2]谭艳红,张姝,冯连顺.潜在的金属 β -内酰胺酶抑制剂的进展[J].国外医药(抗生素分册),2014,35(02):63-68.
- [3]宋晓文,刘晋彪,付敏.沙库巴曲内酰胺类杂质的合成[J].山东化工,2021,50(17):2.
- [4]李宝力,郑新羽,王熋炯,等.六元内酰胺类化合物的合成及其抗肿瘤活性[J].中国药物化学杂志,2018,28(3):11.
- [5]周宝强,刘冬,曾嵘,等. β -内酰胺类抗生素生产废液处理工艺研究[J].现代化工,2014(6):126-128.
- [6]吴德,唐亮琛,唐颂超,等.生物基丁内酰胺及聚丁内酰胺的合成及性能[J].功能高分子学报,2019,32(1):7.
- [7]陈靓,刘佳,王乐军,等.聚丁内酰胺的热性能改性[J].高分子材料科学与工程,2021,37(2):6.
- [8]谢国艳,蔡枫,梁斌,等.mCIM法与PAE-MHT法检测铜绿假单胞菌产金属 β -内酰胺酶的性能评价[J].现代检验医学杂志,2020,35(1):4.

简介:徐其强;1981.01,男,汉族,江西南昌人,淮北煤炭师范学院,本科学历,应用化学专业,从事有机中间体和医药中间体的研发,工艺研究工作。