

庚烷与液态三氧化硫反应特性的研究

刘菊 顾全荣 潘毅 胡宏纹

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

研究了庚烷与三氧化硫在1,2-二氯乙烷溶剂下的磺化反应。采用阳离子交换树脂测定反应总酸量的方法,讨论了滴加速度、反应温度、反应物浓度及其相对比例对磺化程度的影响,发现其磺化程度主要与反应物浓度、反应物相对比例有关,而阳离子树脂交换滴定测定反应总酸量的方法与传统的滴定二氧化硫的方法相比,具有简单、方便而且准确的优点。此外,还考察了其它直链饱和烷烃的磺化反应。

关键词: 庚烷 液态三氧化硫 磺化反应
分类号: O61

三氧化硫

关于饱和烷烃磺化生成烷基磺酸的反应已有很多报道,但大多以发烟硫酸为磺化剂。Burkhard^[1]与 Sperling^[2]报道了正己烷、环己烷及其衍生物与发烟硫酸的反应,在此反应中生成的黑色产物有一磺酸、二磺酸、硫酸酯及一些油状聚合物,环己烷与发烟硫酸的反应有苯磺酸生成。Markitra^[3]研究了C₄~C₉饱和烷烃与发烟硫酸的作用,反应除了得到上述产物以外还有氧化物生成。Stevenson^[4]研究了带支链的烷烃与浓硫酸(98.5%)的反应,并使用I₂-Na₂S₂O₃滴定二氧化硫流出量的方法测定磺化程度,但由于二氧化硫释放速度较快,不易被碘液完全吸收,因此这种方法误差较大。我们主要讨论烷烃与三氧化硫在1,2-二氯乙烷作溶剂的磺化反应。

1 实验部分

1.1 实验仪器

NICOLET 170 SXFT 红外光谱仪, JEOL-PMX-500SI 型核磁共振仪。

1.2 实验试剂的预处理

正庚烷(A. R.)、正己烷(A. R.)、正癸烷(A. R.)、正十二烷(A. R.)、正十六烷(A. R.)用硫酸处理后蒸馏。1,2-二氯乙烷(A. R.)用无水氯化钙干燥后蒸馏。三氧化硫 1,2-二氯乙烷溶液用发烟硫酸蒸馏并收集其馏分溶于1,2-二氯乙烷中,浓度用氢氧化钠标定。732型阳离子交换树脂,每次使用后均酸化再生。

1.3 实验方法

1.3.1 磺化过程

收稿日期:1998-11-27, 收修改稿日期:1998-12-29。

* 通讯联系人。

第一作者:刘菊,女,24岁,硕士研究生,研究方向:表面活性剂合成及应用。

将 0.1 mol 庚烷溶于 1,2-二氯乙烷中,滴入 0.1 mol 三氧化硫-1,2-二氯乙烷溶液,控制滴加速度约 0.0375 mL/s,保持滴加过程的温度为 20℃。滴加完毕后于 20℃ 下搅拌 2 h,然后用冰浴冷却,再滴入 25 mL 冰水,使反应中止。静置分层,1,2-二氯乙烷层用水洗 3 次,洗液与水层合并。用 30% 的氢氧化钠溶液中和至 pH=7~8。减压抽除水份,得到橙黄色固体,再用 75% (体积比)热乙醇提取有机物,趁热过滤,然后抽除乙醇,得到淡黄色固体,加入少许蒸馏水将其溶解,缓慢过滤,减压抽除水份,得到白色固体,再用无水乙醇提取,将最后所得的白色固体在红外灯下烘照 3 h,置于五氧化二磷真空干燥器中保存。

1.3.2 将反应产物静置后分液,1,2-二氯乙烷层用水洗三次,洗液与水层合并。然后用 10% 的过量碳酸钡中和,过滤后将滤液冲稀至 250 mL 的容量瓶中,取 25 mL 溶液进行树脂交换,所得酸性溶液用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定,得到水溶液中的总酸量,另取 25 mL 溶液加入 25 mL 0.1 mol/L 的硫酸,在 100℃ 下加热搅拌 8 小时,使硫酸酯热水解,测定溶液中酸度增加的部分,即为硫酸酯的量,总酸量与硫酸酯量之差即为碘酸的量。

2 结果与讨论

Bordwell^[4]的研究表明三氧化硫与 1,2-二氯乙烷的反应是极慢的,在室温下经过 4 天时间仅有 3% 的三氧化硫发生反应,反应生成物为氯磺酸-2-氯乙基酯($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Cl}$)与硫酸氢-2-氯乙基酯($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{H}$)。因此三氧化硫与庚烷在 1,2-二氯乙烷溶剂中的反应,当反应温度较低而且反应时间不长时,三氧化硫与 1,2-二氯乙烷之间的反应忽略不计。

2.1 不同反应条件对庚烷与三氧化硫反应磺化程度的影响

2.1.1 反应物滴加速度对反应磺化程度的影响

向 0.05 mol (16 g, 24.91%) 三氧化硫的 1,2-二氯乙烷溶液中滴加 0.1 mol (40 g, 20%) 庚烷-1,2-二氯乙烷溶液,控制庚烷的滴加速度,所得结果列于表 1。

表 1 庚烷滴加速度对反应结果的影响
Table 1 Effect of Dropping Rate on the Result of the Reaction

dropping rate of heptane/(mL/s)	total acid TA /mmol	sulfuric ester SE /mmol	sulfonate TA-SE /mmol	ratio of sulfuric ester and sulfonate SE/(TA-SE)	sulfonation depth /(Y%)
0.03750	17.0	5.4	11.6	0.47	17.00
0.02500	19.5	6.9	12.6	0.55	19.50
0.01875	19.7	6.5	13.2	0.49	19.70
0.01250	20.9	6.5	14.4	0.45	20.90
0.00750	19.9	5.6	14.3	0.39	19.90

TA is the total acid, TA-SE is the amount of sulfonate, Y is the depth of heptane.

从表 1 中可以发现,硫酸酯与碘酸的产量均随滴加速度的变化呈现较小的变化。图 1 为滴加速度与庚烷的磺化程度的关系图,从中也可以看出,反应的磺化程度受滴加速度变化的影响不大。

2.1.2 反应物浓度对磺化程度的影响

将 0.05 mol 三氧化硫(24.91%)的 1,2-二氯乙烷溶液滴加到不同浓度的 0.05 mol 庚烷-1,2-二氯乙烷溶液中,所得结果如下:

表2 庚烷浓度对反应结果的影响

Table 2 Effect of Heptane Concentration on the Result of the Reaction

concentration of heptane/%	total acid TA /mmol	sulfuric ester SE /mmol	sulfonate TA—SE /mmol	ratio of sulfuric ester and sulfonate SE/(TA—SE)	sulfonation depth /Y(%)
5	7.6	0.5	7.1	0.07	15.20
15	9.4	1.6	7.8	0.21	18.70
25	11.9	3.9	8.0	0.48	23.90
35	13.3	2.8	10.5	0.27	26.50
45	16.1	2.0	14.1	0.14	32.10

从表2中可以看出,随庚烷浓度的增加,总酸量与磺酸的产量均相应增加,但硫酸酯的产量虽随浓度的增加而增加,但相对变化较小,在庚烷浓度25%时,硫酸酯的相对产率最大,随后呈下降趋势。图2为庚烷的浓度与磺化程度的关系图,磺化程度随庚烷浓度增加而持续增加。

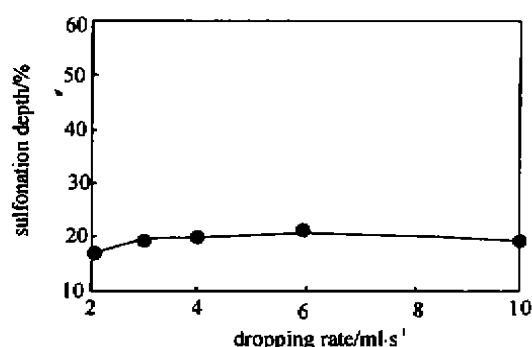


图1 庚烷滴加速度与庚烷磺化程度的关系

Fig. 1 Effect of dropping rate on the sulfonation depth

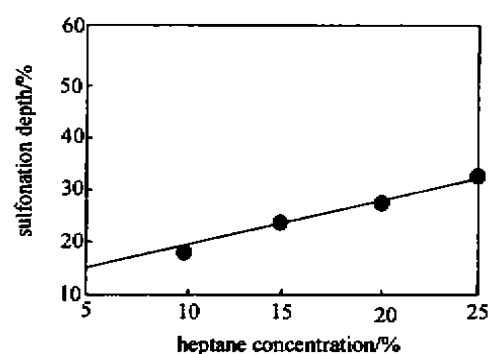


图2 庚烷浓度与庚烷磺化程度的关系

Fig. 2 Effect of heptane conc. on the sulfonation depth

2.1.3 反应温度对磺化程度的影响

向0.05 mol 庚烷(35%)的1,2-二氯乙烷溶液中滴加0.05 mol 三氧化硫(27.66%)的1,2-二氯乙烷溶液,所得结果如下:

表3 反应温度对反应结果的影响

Table 3 Effect of Temperature on the Result of the Reaction

reaction temperature /K	total acid TA /mmol	sulfuric ester SE /mmol	sulfonate TA—SE /mmol	ratio of sulfuric ester and sulfonate SE/(TA—SE)	sulfonation depth /Y(%)
279	14.5	3.5	11.0	0.32	29.06
288	15.3	2.8	12.5	0.22	30.58
308	16.9	3.3	13.6	0.24	33.82
318	16.0	4.0	12.0	0.33	32.02

表3的数据说明,在不同的反应温度下,各反应产物的产量略有变化,硫酸酯的选择性在约288 K时有一极小值。整个反应的磺化程度与反应温度几乎无关,见图3。此外,实验中还发现当反应温度较高时,反应产物的颜色逐渐加深,这表明可能在较高温度下反应产物的磺化程度加大。如果要尽可能避免反应产物的磺化现象,则应当在较低温度下进行反应。

2.1.4 不同反应物比例对磺化程度的影响

向0.1 mol 庚烷(20%)的1,2-二氯乙烷溶液中滴加不同摩尔数的三氧化硫(27.66%)的

1,2-二氯乙烷溶液, 所得结果如下:

表4 不同三氧化硫-庚烷反应物比例对反应结果的影响

Table 4 Effect of Reactants Ratio to the Result of the Reaction

reactants ratio ($\text{SO}_3 : n\text{-C}_7\text{H}_{16}$)	total acid TA /mmol	sulfuric ester SE /mmol	sulfonate TA-SE /mmol	ratio of sulfuric ester and sulfonate SE/(TA-SE)	sulfonation depth /(Y%)
0.5	20.1	6.9	13.2	0.52	20.1
1.0	31.8	11.9	19.9	0.60	31.8
1.5	54.5	22.1	32.4	0.68	54.5

从表4我们可以得到, 随三氧化硫用量的增加, 反应产物的总酸量、硫酸酯和磺酸均不同程度地增加, 而且硫酸酯的选择性也逐渐增大, 图4为三氧化硫-庚烷比与磺化程度的关系图, 反应的磺化程度亦随三氧化硫用量的增大而增大。

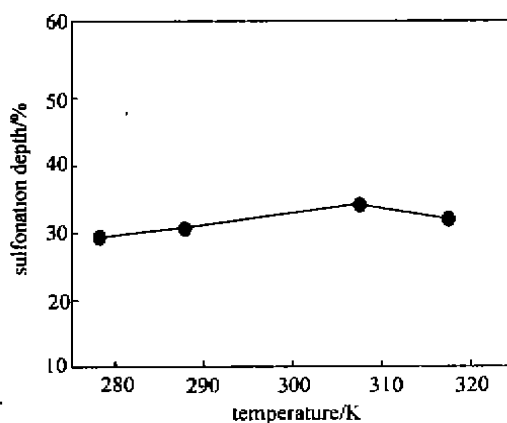


图3 反应温度与庚烷磺化程度的关系
Fig. 3 Effect of temp. on the sulfonation depth

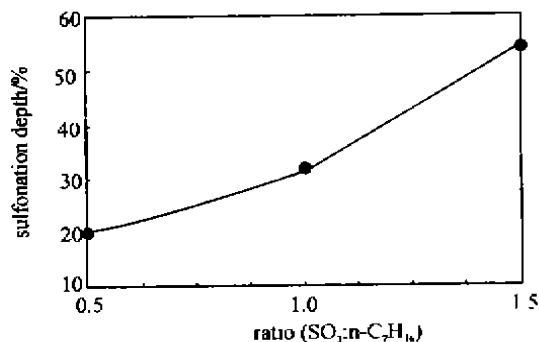


图4 三氧化硫-庚烷之比与庚烷磺化程度的关系
Fig. 4 Effect of reactants ratio on the sulfonation depth

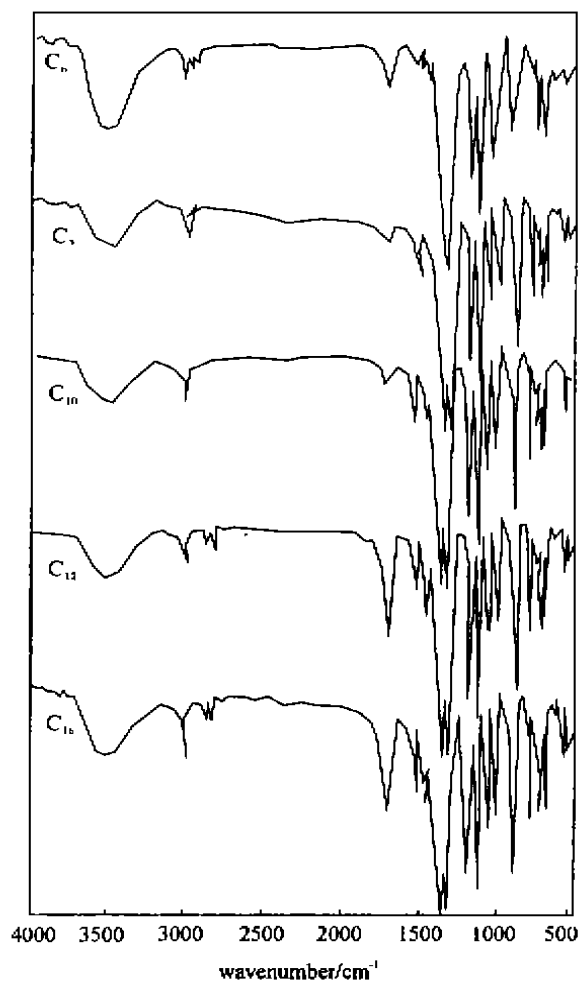


图5 不同直链烷烃与三氧化硫反应产物的红外图谱
Fig. 5 IR spectra of the products after the sulfonation of linear saturated alkanes by SO_3

2.2 五种直链烷烃与三氧化硫磺化反应产物的 IR^[6]与 NMR 实验结果分析

图 5 分别为正己烷、正庚烷、正癸烷、正十二烷和正十六烷五种直链烷烃与三氧化硫反应后产物的红外图谱,其主要谱峰的位置及相应归属列于表 5。

表 5 正己烷、正庚烷、正癸烷、正十二烷和正十六烷五种直链烷烃
与三氧化硫反应后产物的红外图谱分析

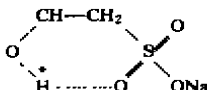
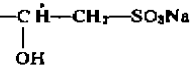
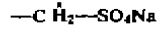
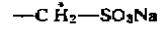
Table 5 IR Analysis of the Products After the Sulfonation of Linear Saturated Alkanes by SO₃

peak number/cm ⁻¹	assignment
3450	stretching vibration of H ₂ O
1620	shearing vibration of H ₂ O
1260-1150	asymmetrical stretching vibration of SO ₂ in ROSO ₃ Na
1200	asymmetrical stretching vibration of SO ₂ in RSO ₃ Na
1050	symmetrical stretching vibration of SO ₂ in RSO ₃ Na
810-770	symmetrical stretching vibration of SO ₂ in ROSO ₃ Na
660	stretching vibration of S-O

图 6 分别为正己烷、正庚烷、正癸烷、正十二烷和正十六烷五种直链烷烃反应产物的 NMR 图谱,其主要谱峰的位置及相应归属列于表 6。

表 6 正己烷、正庚烷、正癸烷、正十二烷和正十六烷五种直链烷烃
与三氧化硫反应后产物的核磁共振图谱分析

Table 6 NMR Analysis of the Products After the Sulfonation of Linear Saturated Alkanes by SO₃

chemical shift/ppm	8.54	4.84	4.20~4.50	4.20~3.96	3.94~3.82
corresponding groups		H ₂ O			

3 结 论

综上所述,直链烷烃与三氧化硫在 1,2-二氯乙烷作溶剂下的磺化反应较为复杂,反应产物一般为一磺酸、二磺酸与羟基磺酸等,它们性质相似,因此难以分离^[7]。对于庚烷与三氧化硫在 1,2-二氯乙烷作溶剂条件下的磺化反应,其磺化程度主要与反应物浓度以及反应物相对比例有关,而与反应物滴加速度和反应温度几乎无关。

参 考 文 献

- [1] Burkhardt G. N. *J. Chem. Soc.*, 1930, 2387.
- [2] Sperling R. *J. Chem. Soc.*, 1949, 1932.
- [3] Makitra R. G. *Zh. Org. Khim.*, 1996, 32, 53.
- [4] Stevson P. D., Wagner C. D., Beeck O., Otvos J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 3269.
- [5] Nakanishi S., Yoshimura F. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1972, 8, 1469.
- [6] Bordwell F. G., Crosby G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 5367.
- [7] Komarevsky V. I., Reuther W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5501.

STUDY OF THE SULFONATION REACTION BETWEEN HEPTANE AND LIQUID SULPHUR TRIOXIDE

LIU Ju GU Quang-Rong PAN Yi HU Hong-Wen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University Nanjing 210093)

The sulfonation of linear heptane with sulphur trioxide (L) in the solvent of 1,2-dichloroethane is studied. The effects of temperature, concentration, reactants' dropping rate and the ratio of reactants have been discussed in this paper. The sulfonation depth is measured by cationic exchange resins titration. It is chiefly affected by the concentrations and ratio of reactants and has no relation to reaction temperature and dropping rate.

Keywords: heptane liquid sulphur trioxide sulfonation reaction