

系列十二烷基二甲苯基磺酸钠的合成与表面性能

丁伟* 王艳 于涛 曲广森 王瑞

(大庆石油学院化学化工学院 大庆 163318)

摘要 以酰氯、邻二甲苯为原料,经傅-克酰基化反应、格氏反应、还原反应、磺化及中和5步反应,合成了6种结构明确的十二烷基二甲苯基磺酸钠异构体。用FT-IR、ESI-MS和 ^1H NMR测试技术鉴定了中间产物和最终产物的结构。用滴体积法测定表面活性剂水溶液25℃时的表面张力,从而确定其临界胶束浓度,研究了支链结构对其表面性质的影响。6种表面活性剂(化合物I~VI)的临界胶束浓度CMC(mmol/L)和表面张力 γ_{CMC} (mN/m)分别为: I 0.25和30.00; II 0.50和28.21; III 0.79和28.10; IV 1.00和27.01; V 2.00和26.41; VI 2.50和26.40。结果表明,随着苯环由边缘移动至长链烷基的中间,表面活性剂的CMC增高, γ_{CMC} 减小。

关键词 傅-克酰基化,格氏反应,表面活性剂,表面张力,临界胶束浓度

中图分类号: O647; TQ423.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)09-1018-05

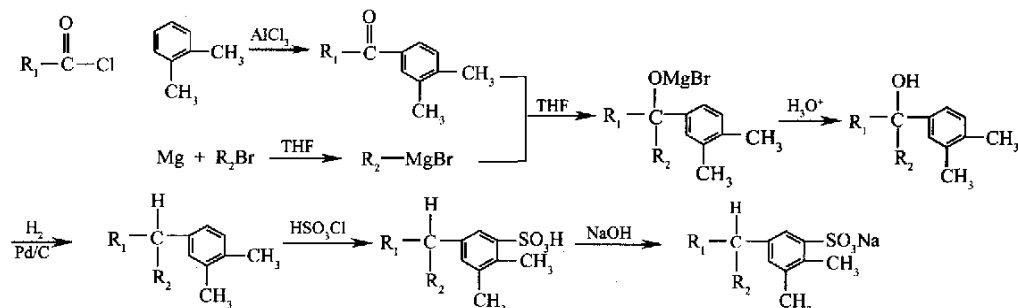
烷基苯磺酸盐类表面活性剂具有较好的降低油-水界面张力的能力,而且价格低廉^[1]。目前,国内外的研究^[2]大多集中在直链烷基苯磺酸盐或苯环上的1个烷基有分支的苯磺酸盐^[3],而对多支链的烷基苯磺酸盐的研究较少,这主要是因为烷基苯磺酸盐不易分离提纯^[4]。合成纯的烷基苯磺酸盐类化合物可为研究复杂烷基苯磺酸盐结构与性能间的关系及烷基苯磺酸盐类驱油剂的复配提供理论依据,以便更有效地利用其提高石采收率^[5,6]。本文首次以邻二甲苯为原料,合成了芳基在直链十二烷基不同位置上的6种异构体,并测定了它们的表面张力(γ_{CMC}),研究了其结构与表面性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

正辛酰氯、邻二甲苯、无水三氯化铝、 α -溴丁烷、镁带、碘、高氯酸、氯磺酸、NaOH、异丙醇、四氢呋喃,以上试剂均为分析纯; H_2 (纯度99.99%);水合肼,质量分数80%;Pd/C为催化剂,Pd质量分数为5%。Bruker-Tensor 27型傅立叶变换红外分光光度仪(美国Perkin Elmer公司),KBr涂膜;DZG-6020型真空干燥箱;Unity-Inova 600型核磁共振谱仪(美国Varian公司)。

1.2 十二烷基二甲苯基磺酸钠的结构和合成路线



I: $\text{R}_1 = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{R}_2 = \text{H}$; II: $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$; III: $\text{R}_1 = \text{C}_9\text{H}_{19}$, $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$;
IV: $\text{R}_1 = \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}_2 = \text{C}_3\text{H}_{17}$; V: $\text{R}_1 = \text{C}_7\text{H}_{15}$, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$; VI: $\text{R}_1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$

Scheme 1 Structures and synthesis route of Sodium Dodecyl Benzenesulfonate

2006-10-07 收稿, 2007-01-06 修回

黑龙江省教育厅科技项目(10541011)资助

通讯联系人: 丁伟, 男, 博士, 教授; E-mail: dingwei@dqpi.edu.cn; 研究方向: 油田应用化学

1.3 十二烷基二甲苯磺酸钠的合成步骤

以2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸钠的合成为例。

1.3.1 1-(3,4-二甲基苯基)-1-辛酮的合成 取94.5 g 邻二甲苯,于装有温度计、恒压滴液漏斗、电动搅拌、尾气吸收装置的四口瓶中,加入52.1 g 无水三氯化铝,搅拌,在冷水浴中(15℃左右)于1.5~2.0 h内缓慢滴加48.8 g 正辛酰氯,加热至50℃,回流反应4 h,冷却至室温,在搅拌下将产物缓慢倒入盛有冰-稀HCl的烧杯中水解,倒入速度以冰不熔化为宜,产物分解后静置分层,上层液用蒸馏水多次洗涤至中性,加入无水CaCl₂干燥,常压蒸出邻二甲苯,再减压蒸馏,收集274~276℃/26 kPa的馏分,得到淡黄色1-(3,4-二甲基苯基)-1-辛酮。

1.3.2 格氏试剂的制备 在反应瓶中加入7.9 g 镁屑、少量碘,加热至碘升华充满整个反应瓶后停止,将41.1 g α -溴丁烷溶于大约等体积的无水四氢呋喃中,装入恒压滴液漏斗并缓慢滴加,反应体系保持微沸状态,瓶中液体变灰白色。滴加完毕后,继续加热使其微沸1 h,冷却至室温,所得产物为灰白色粘稠的液体。

1.3.3 5-(3,4-二甲基苯基)-十二-5-醇的合成 取41.8 g 1-(3,4-二甲基苯基)-1-辛酮溶于等体积的四氢呋喃中,装入恒压滴液漏斗中,在冷水浴中向制得的格氏试剂中滴加,温度保持30℃以下,滴加过程中反应体系逐渐由灰白色变澄清。滴加完毕升温回流2 h,反应结束后冷却至室温,将产物倒入盛有冰-稀HCl的烧杯中水解,水解后的产物倒入分液漏斗中静置,分去下层液,上层液依次用饱和的NaHSO₃溶液、NaHCO₃溶液、蒸馏水多次洗涤直至中性,加入无水CaCl₂干燥,常压蒸出四氢呋喃,再减压蒸馏,收集260~266℃/20 kPa的馏分,得到5-(3,4-二甲基苯基)-十二-5-醇。

1.3.4 5-(3,4-二甲基苯基)十二烷的合成 将28.6 g 5-(3,4-二甲基苯基)-十二-5-醇、50 mL 冰乙酸、1 mL HClO₄和6 g Pd/C 催化剂装入高压反应釜,H₂气压力为1 MPa,在50℃搅拌反应至压力恒定后,打开反应釜,将产物过滤分层,用蒸馏水将上层液体洗至中性,加入无水CaCl₂干燥,减压蒸馏收集254~258℃/18 kPa的馏分得5-(3,4-二甲基苯基)十二烷。

此外,为比较起见,亦用黄鸣龙还原法还原了1-(3,4-二甲基苯基)-1-月桂酮。在反应瓶中加入144 g 1-(3,4-二甲基苯基)-1-月桂酮、75 g 水合肼、80 g NaOH 以及50 mL 二缩三乙二醇,回流加热2 h后,加热逐水使溶液温度上升到190~200℃,保温反应2~3 h,直至停止放出N₂气为止。冷却,加入100 mL水、30 mL 乙醚萃取,依次用稀HCl、H₂O洗涤至中性,无水CaCl₂干燥,常压蒸出乙醚,再减压蒸馏,收集312~315℃/22 kPa的馏分,得1,2-二甲基-4-十二烷基苯。

1.3.5 2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸的合成 在装有温度计、回流冷凝管、恒压滴液漏斗的三口瓶中加入10 g 5-(3,4-二甲基苯基)十二烷,在磁力搅拌条件下向体系中缓慢滴加3.5 g HSO₃Cl,反应温度不超过20℃,滴加完毕后室温继续搅拌2 h。

1.3.6 2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸钠的合成 将水和异丙醇等质量混合作为溶剂,配成质量分数为20%的NaOH溶液5 g,在强烈的搅拌下慢慢滴入2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸中,中和至pH=7,得到的中和产物为红棕色粘稠油状液体。

1.3.7 2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸钠的提纯 将粗产物经干燥后,溶于无水乙醇,过滤除去无机盐,加入去离子水得质量分数为30%水的烷基苯磺酸钠的乙醇-水溶液,用石油醚多次萃取未反应的5-(3,4-二甲基苯基)十二烷,将分离出的2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸钠乙醇-水溶液旋转蒸馏得白色膏状物,白色膏状物经减压干燥后得到白色固体。将产物溶于无水乙醇-水溶液(体积比为2:1)进行重结晶并干燥,用两相滴定法^[7]测得各合成产物的纯度>99%。

1.4 十二烷基二甲苯磺酸钠表面张力的测定

将合成的6种异构体的磺酸钠分别配制一系列浓度的水溶液,在25℃利用滴体积法测定产物的表面张力^[8],通过 γ -lg c(浓度)曲线的转折点求得表面活性剂的临界胶束浓度CMC。

2 结果与讨论

2.1 中间体的 IR 分析

在 1-(3,4-二甲基苯基)-1-辛酮的 IR 谱图(图 1)中,波数为 1 573、1 499 和 1 453 cm^{-1} 为苯环的 C—C 伸缩振动峰;在 2 925 和 2 855 cm^{-1} 处为直链烷烃 C—H 的伸缩振动特征峰;724 cm^{-1} 为 C—(CH₂)_n—C($n > 4$)的骨架振动峰;880 和 818 cm^{-1} 附近出现苯环 1,2,4 位三取代的特征峰,这是邻二甲苯 1,2 位二取代所没有的特征峰;波数在 1 682 cm^{-1} 处为 C=O 的特征峰,表明羰基的存在,且 1 820 和 1 750 cm^{-1} 处未见酰氯的 C=O 伸缩振动峰,说明酰氯反应生成了酮。

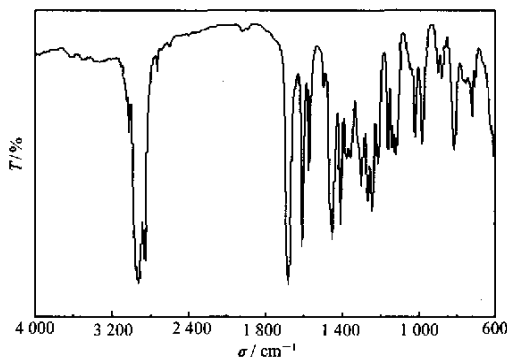


图 1 1-(3,4-二甲基苯基)-1-辛酮的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of 1-(3,4-dimethylphenyl)-1-octyl ketone

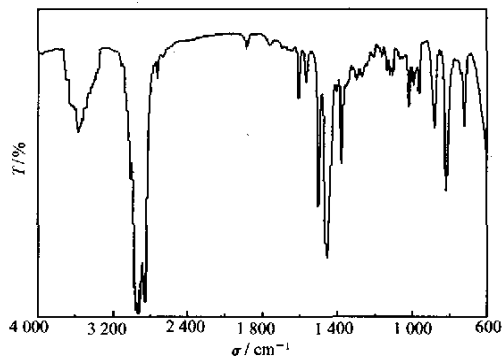


图 2 5-(3,4-二甲基苯基)-十二-5-醇的红外谱图

Fig. 2 IR spectrum of 5-(3,4-dimethylphenyl)-dodecyl-5-alcohol

在 5-(3,4-二甲基苯基)-十二-5-醇的 IR 谱图(图 2)中,3 610 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,表明羟基的存在;而没有出现 C=O 在 1 683 cm^{-1} 处的特征峰,说明酮反应生成醇。谱图中在 2 923 和 2 855 cm^{-1} 处为直链烷烃 C—H 的伸缩振动特征峰;882 和 809 cm^{-1} 处为苯环的 1,2,4 三取代峰;722 cm^{-1} 处为 (CH₂)_n ($n > 4$) 的特征峰,说明直链烷基的存在;波数为 1 568 和 1 502 cm^{-1} 为苯环 C=C 共轭振动峰;1 455 cm^{-1} 处为季碳醇的特征峰,峰宽较尖锐;1 377 cm^{-1} 处为季碳的特征峰。以上结果表明,得到了 5-(3,4-二甲基苯基)-十二-5-醇。

5-(3,4-二甲基苯基)十二烷 IR 谱图(图 3)与图 2 最大的区别在于 3 610 cm^{-1} 处羟基峰的消失,说明醇发生反应失去羟基。在 1 020、1 124 与 1 159 cm^{-1} 之间的 3 个峰为苯环上 C—H 面内弯曲振动区峰;波数为 1 613 cm^{-1} 为苯环 C=C 共轭振动峰;1 455、1 504 和 1 577 cm^{-1} 处为芳环的 C=C 骨架振动峰;2 956、2 925 和 2 855 cm^{-1} 处为直链烷烃的 C—H 伸缩振动峰;880 和 818 cm^{-1} 处为苯环的 1,2,4 三取代峰;722 cm^{-1} 为 (CH₂)_n ($n > 4$) 特征峰。以上结果说明了直链烷基的存在,得到了 5-(3,4-二甲基苯基)十二烷。

2.2 2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸钠 ESI-MS 分析

在质谱分析中(图略),质谱 $m/z = 353$ 对应峰 2,3-二甲基-5-(1-丁基辛基)苯磺酸钠盐分子离子失去 Na⁺ 的峰,说明 5-(3,4-二甲基苯基)十二烷只发生单磺化反应,是目标产物。

2.3 中间体及最终产物的 ¹H NMR 分析

在图 4 谱线 a~谱线 c 所示 3 个中间体的图谱中,δ 7.0 附近有 3 组峰归属于芳环上的 3 个 H;在

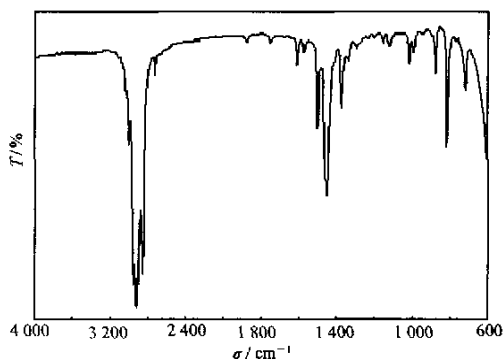


图 3 5-(3,4-二甲基苯基)十二烷的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of 5-(3,4-dimethylphenyl) dodecane

δ 2.2附近有一组归属于芳环上 $-\text{CH}_3$ 质子峰; δ 0.9附近有一组归属于长脂肪链末端的 $-\text{CH}_3$ 质子峰。从图4谱线a中可以看出,由于羰基是强电子基且能与苯环产生共轭效应,所以与 $\text{C}=\text{O}$ 相连的 $-\text{CH}_2-$ 质子峰移向低场,为 δ 2.92处的三重峰; δ 1.72处的多重峰为 $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2$ 的质子峰; δ 1.29~1.39处的多重峰为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的质子峰。在图4谱线b中, δ 5.59处多重峰为 $-\text{OH}$ 质子峰;与 $-\text{C}(\text{OH})-$ 相连的2个 $-\text{CH}_2-$ 质子峰由于羧基的作用向低场位移至 δ 2.30,且表现为多重峰; δ 1.39处的多重峰归属于其它 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰。在图4谱线c中 δ 2.40处的多重峰为与芳环相连的 $-\text{CH}-$ 质子峰; δ 1.50处的多重峰为与 $-\text{CH}-$ 相连的2个 $-\text{CH}_2-$ 质子峰; δ 1.21处的多重峰为其它 $-\text{CH}_2-$ 质子峰。在图4谱线d中,由于磺酸基的引入,苯环上H的化学位移向低场移动,表现为 δ 7.58和 δ 6.93处的2组二重峰,与芳环相连的 $-\text{CH}-$ 质子峰也有所增加,表现为 δ 3.58处的多重峰; δ 2.15和 δ 1.93处的2组单峰为与芳环相连的2个 $-\text{CH}_3$ 质子峰; δ 1.48处的多重峰为与 $-\text{CH}-$ 相连的2个 $-\text{CH}_2-$ 质子峰; δ 1.11处的多重峰为其它 $-\text{CH}_2-$ 质子峰; δ 0.80和 δ 0.64 2组三重峰为长脂肪链末端的2个 $-\text{CH}_3$ 质子峰。上述分析说明了合成化合物为目标产物。

2.4 产物的表面性质

由6种异构体表面张力与浓度关系曲线得到的临界胶束浓度(CMC)和 γ_{CMC} 值列于表1。

表1 烷基苯磺酸钠纯化合物的CMC和 γ_{CMC} 值(25℃)

Table 1 CMC and γ_{CMC} values of mono-isomeric sodium alkyl benzenesulfonate at 25℃

Compd.	$10^3 \text{CMC}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	Compd.	$10^3 \text{CMC}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
I	0.25	30.00	IV	1.00	27.01
II	0.50	28.21	V	2.00	26.41
III	0.79	28.10	VI	2.50	26.40

由表1中数据可以看到,随着芳环向烷基链中间移动,表面活性剂的CMC大幅度增高。因CMC也是表面活性剂形成胶团难易程度的量度。当烷基碳链总长度不变时,CMC随支化度的增加而增大,说明支化度增大使分子间疏水相互作用减弱。随着苯环向烷基链中间移动,疏水基的空间体积增大,使得表面活性剂分子较难形成紧密的球状排列,因而CMC增加。

临界胶束浓度时的表面张力 γ_{CMC} 是表面活性剂降低表面张力能力的量度。由表1中数据可见,随苯环向烷基链中间移动, γ_{CMC} 明显地减小。根据表面最外层基团的能量决定表面张力的观点^[9],由于 CH_3 基团的表面能小于 CH_2 基团的表面能,当表面活性剂分子吸附于溶液表面时, CH_3 基团覆盖率越高,表面张力越低。

参 考 文 献

- 1 Hevalier Y. *Current Opinion Coll Interface Sci*[J], 2002, 7:3
- 2 David W Roberts. *Org Process Res Develop*[J], 2003, 7:172
- 3 ZHAO Guo-Xi(赵国玺), ZHU Bu-Yao(朱玮瑶). *Principles of Surfactant Action(表面活性剂作用原理)*[M]. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2003: 704
- 4 WANG Lin(王琳), WANG Dong-Xian(王东贤), GONG Qing-Tao(宫清涛), ZHAO Sui(赵澍), YU Jia-Yong(俞稼)

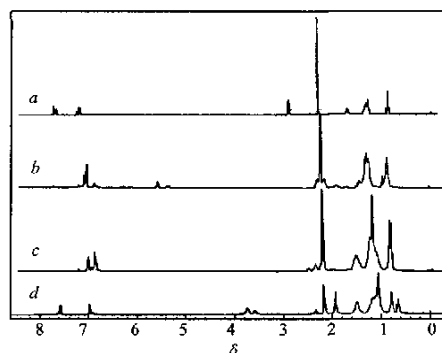


图4 中间体和产物的 ^1H NMR谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectra of intermediates and end product

- a. 1-(3,4-dimethyl phenyl)-1-octyl ketone;
- b. 5-(3,4-dimethyl phenyl)-dodecyl-5-alcohol;
- c. 5-(3,4-dimethyl phenyl) dodecane;
- d. 2,3-dimethyl-5-(1-butyl octyl) benzenesulfonate

- 镛). *Petrochem Tech*(石油化工)[J], 2004, **33**:104
- 5 ZHU You-Yi(朱友益), SHEN Ping-Ping(沈平平). Property and Application of Surfactants Used in EOR Combination Flooding(三次采油复合驱用表面活性剂合成、性能及其应用)[M]. Beijing(北京): Petroleum Industry Press(石油工业出版社), 2002:3
- 6 Jang S S, Lin S-T, Maiti Prabal K, Shuler P, Tang Y C. *J Phys Chem B*[J], 2004, **108**:12 130
- 7 LI Bai-Lin(李柏林), Niu Rui-Xia(牛瑞霞), CHENG Jie-Cheng(程杰成). *Petroleum Geology Oilfield Develop Daqing* (大庆石油地质与开发)[J], 2004, **23**(3):7:5
- 8 WANG Lin(王琳), ZHANG Lu(张路), CHU Yan-Ping(楚艳苹), ZHAO Sui(赵澍), YU Jia-Yong(俞稼镛). *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报)[J], 2004, **20**(12):1 451
- 9 YANG Jie(杨捷). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2005

Synthesis and Surface Properties of a Series of Sodium Dodecyl Xylenesulfonate Isomers

DING Wei*, WANG Yan, YU Tao, QU Guang-Miao, Wang Rui

(Chemistry and Chemical Engineering College, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318)

Abstract Six isomers of sodium dodecyl xylenesulfonate were synthesized from chloride and *o*-xylene via a five-step process involving Friedel-Crafts reaction, Grignard reaction, reduction, sulfonation, and neutralization. The structures of the intermediates and the final products were characterized by IR, ESI-MS and ^1H NMR. The surface tensions of dilute aqueous solutions of product were measured at 25 $^{\circ}\text{C}$ by drop-volume method and then the critical micelle concentration(CMC) was determined. The values of CMC(mmol/L) and γ_{CMC} (mN/m) are I. 0.25, 30.00; II. 0.50, 28.21; III. 0.79, 28.10; IV. 1.00, 27.01; V. 2.00, 26.41; VI. 2.50, 26.40. These results indicate that the CMC increases but the γ_{CMC} decreases as the position of benzene ring is moved from the edge to the middle of the long chain alkyl.

Keywords Friedel-Crafts reaction, Grignard reaction, surfactant, surface tension, CMC