

微乳液中 2,4-二硝基氯苯水解反应的研究

柴金岭 肖利华

(山东师范大学化学系, 济南, 250014)

摘 要

研究了 2,4-二硝基氯苯在十二烷基磺酸钠/油/醇/水组成的 O/W 型微乳液中的水解反应. 考察了烃、醇与表面活性剂的种类及用量、 OH^- 浓度和温度等对 O/W 型微乳液中 2,4-二硝基氯苯水解反应的影响. 结果表明, 在微乳液介质中, 水解反应为亲核取代的二级反应. 在 OH^- 大大过量的条件下, 可视为准一级反应. 烃的介电常数越小、醇的支链越多及正醇的碳原子数越少, 水解反应的速率常数越大; 烃的量较少、表面活性剂量较多及醇的量适中时, 水解速率较快. 温度升高, 水解速率加快, 水解反应的活化能为 $56.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: 2,4-二硝基氯苯, 微乳液催化, 水解反应, 十二烷基磺酸钠.

2,4-二硝基氯苯 (DNCP) 的水解通常需与 Na_2CO_3 溶液共煮方可进行, 寻求加速其水解反应的方法, 使其在较温和的条件下进行, 以便更有效地改善和控制有关工业过程, 这不仅对提高生产效率, 而且对控制污染、保护环境也有着重要意义.

近年来, 微环境介质中化学反应是人们极为感兴趣的研究内容^[1-4], 胶束和微乳液是表面活性剂在溶液中形成的两类重要分子有序组合体, 是极重要的微环境化学反应介质, 其中的化学反应属重要的膜模拟化学领域. 胶束对化学反应的催化或抑制作用, 文献报道甚多, 但微乳液对化学反应的影响研究较少. 微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂、油和水形成的澄清、透明和热力学稳定的分散体系, 微乳液介质对化学反应有显著影响^[3,4], 但微乳液结构与化学反应的关系, 尚没有适宜的理论来解释. 本文报道各因素对 DNCP 在十二烷基磺酸钠 (AS) /油/醇/水组成的 O/W 型微乳液中水解反应的影响, 可望对微乳液催化获得深刻认识, 并为扩展其应用奠定基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十二烷基磺酸钠 (AS), 为上海白鹤农药化工厂产品, C.P. 级. 经无水乙醇重结晶三次; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 为山东济南化工研究所产品, A.R. 级. 用丙酮和无水乙醇混合溶液重结晶两次; 两种表面活性剂水溶液的表面张力与浓度的关系曲线在 CMC 附近均无最低点. 2,4-二硝基氯苯 (DNCP), 化学纯, 上海试剂一厂产品. 二次去离子水. 其余试剂均为 A.R. 级.

722 型光栅分光光度计 (上海第三分析仪器厂), CS501 型超级恒温槽 (重庆试验设备厂)。

1.2 实验方法

由 5.5g As、4g 正己烷、10.5g 正丁醇和 61.3g 水配成 O/W 型微乳液, 由此组成的微乳液, 用单变量法分别改变烃、醇和表面活性剂的种类和用量等, 得到一系列 O/W 型微乳液。加入 DNCB 的烃溶液和 NaOH 溶液, 混合后两者进行反应, 按设定时间取样, 用紫外可见分光光度计在 358nm 处检测生成的 2,4-二硝基酚离子的浓度。若不加说明, DNCB 的浓度均为 $7.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 实验温度为 40°C 。

1.3 数据处理

DNCB 碱性水解是首先形成中间态 σ 络合物, 而后分解。OH⁻ 取代 DNCB 分子中的 Cl 原子, 是亲核取代的二级反应, 在 OH⁻ 大大过量下可视为准一级反应。则:

$$\ln C_{\text{DNCB}}^0 / C_{\text{DNCB}} = k_1 t \quad (1)$$

$$k_1 = k_2 [\text{OH}^-] \quad (2)$$

式中, C_{DNCB}^0 为 DNCB 的初始浓度。由 $\ln C_{\text{DNCB}}^0 / C_{\text{DNCB}} - t$ 图可得一过原点的直线, 其斜率即为准一级速率常数 k_1 , 再由式 (2) 求得二级速率常数 k_2 。

2 结果与讨论

$\ln C_{\text{DNCB}}^0 / C_{\text{DNCB}} - t$ 关系见图 1, 求得的 k_1 和 k_2 列于表 1。

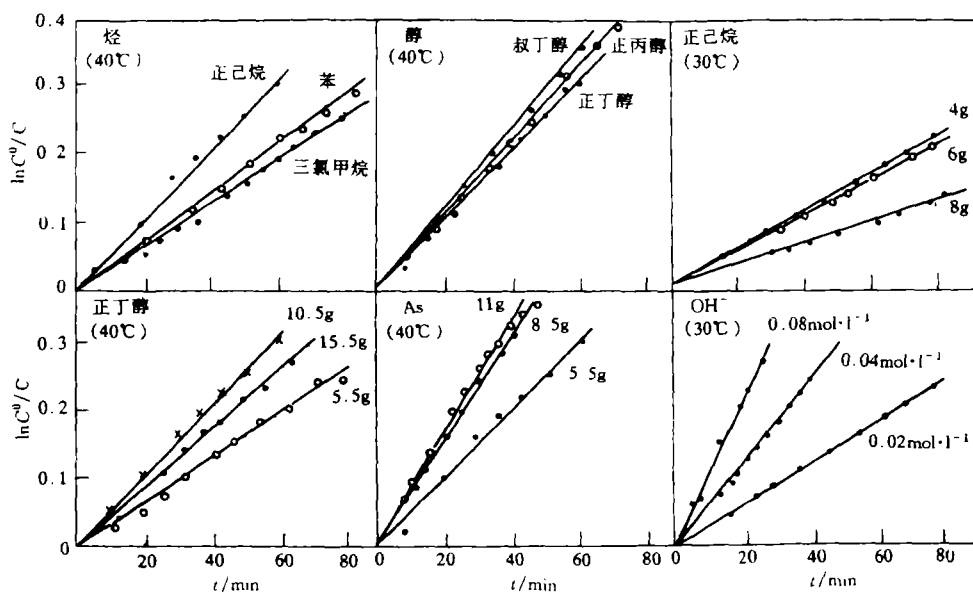


图 1 $\ln C_{\text{DNCB}}^0 / C_{\text{DNCB}} - t$ 关系

Fig. 1 Relationship between $\ln C_{\text{DNCB}}^0 / C_{\text{DNCB}}$ and t

表 1 不同实验条件下的水解速率常数 (40℃)

Table 1 The rate constants of DNCB in microemulsions with various experimental factors (40℃)

	烃 类			醇 类			正己烷(30℃)/g			正丁醇/g		
	正己烷	苯	氯仿	叔丁醇	正丙醇	正丁醇	4	6	8	5.5	10.5	15.5
$k_1 (\times 10^3)/\text{min}^{-1}$	5.08	3.58	3.25	5.83	5.50	5.08	2.92	2.80	1.75	3.25	5.17	4.33
$k_2/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.254	0.179	0.162	0.292	0.275	0.254	0.146	0.140	0.088	0.162	0.258	0.217
	As/g			OH ⁻ 浓度(30℃)/mol·l ⁻¹			温度(正己烷 8g)/℃					
	5.5	8.5	11	0.02	0.04	0.08	30	35	40	50		
$k_1 (\times 10^3)/\text{min}^{-1}$	5.08	7.88	8.38	2.92	6.00	10.50	1.75	2.57	4.00	7.08		
$k_2/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	0.254	0.394	0.419	0.146	0.150	0.131	0.088	0.129	0.200	0.354		

2.1 准一级反应

图 1 中 $\ln C_{\text{DNCB}}^0/C_{\text{DNCB}}-t$ 关系均为过原点的直线, 与式 (1) 相符; OH^- 浓度改变时, k_1 以相同倍数变化, k_2 基本不变 (图 1, 表 1), 与式 (2) 相符.

2.2 微乳液组成对水解速率的影响

由图 1 和表 1 可知, 烃、醇的种类及用量和 As 的用量不同, 水解速率亦不同. 在 O/W 微乳液中, DNCB 不溶于水相, 分散的油相液滴较大, 故 DNCB 可看作溶解于微乳液内核 (油相) 及微乳界面, OH^- 则完全溶解于水相中, 水解反应是在相界面上发生的. 烃的水解速率常数由大至小的顺序为: 正己烷 > 苯 > 三氯甲烷, 烃的介电常数越大, 水解速率越小. 溶液中的反应速率取决于起始反应物和活化络合物两者的溶剂化自由能之差^[5]. 烃的介电常数越大, 烃与 DNCB 间的溶剂化作用越强, 因而水解速率越小. 正己烷的用量越大, 速率常数越小. 这可解释为随正己烷用量增大, 微乳油滴变大, 接近界面层的 DNCB 分子数减少, 对反应不利.

不同醇中 DNCB 水解速率常数的变化顺序为: 叔丁醇 > 正丙醇 > 正丁醇. 醇的用量适中时, 速率较大, 多或少时速率均缓慢. 各种醇参与界面的分子排列并影响微乳油滴的大小. 叔醇比正醇在微乳液滴界面上分子排列得更疏松, 有利于反应物间的作用. 正丁醇比正丙醇多一亚甲基, 它与表面活性剂分子在微乳界面形成的有序组合膜, 可能更易将界面上的 DNCB 分子所掩蔽, 从而不利于水解的进行. 适量醇的加入有助于形成完整的微乳液结构和稳定的界面膜. 过多醇的加入可能使微乳液滴变大及界面层变得复杂, 对水解反应不利.

表面活性剂用量由 5.5g 增至 8.5g 时, 速率常数明显增大, 再增至 11g 时则变化不大. 增大 As 的用量, 一方面可能有助于形成稳定有序的界面膜; 另一方面将形成更多的微乳液滴, 使微乳界面总面积增大, 反应速率加快. 但体系对微乳液滴的“容量”是有限的, 因而过量 As 的加入不再使速率增大.

由图 1 和表 1 还可看出, 烃的种类及用量、As 用量等对水解速率都有较大影响, 而醇的种类影响不大, 其用量则存在一最佳值. 本着水解速率大、用量省等的原则, 得到 DNCB 水解较为适宜的微乳液组成为: 8.5g As、4g 正己烷、10.5g 正丁醇和 61.3g 水. 在该组成的微乳液中, 40℃时测得 DNCB 的水解速率常数 k_2 为 $0.394 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.3 温度对水解速率的影响

由 5.5g As、8g 正己烷、10.5g 正丁醇和 61.3g 水配成 O/W 型微乳液, 考察温度对 DNCB 水解速率的影响 (图 2), 结果表明, 温度升高时, k_2 明显增大. 这是由于热运动加剧, 反应物间有效碰撞机会增多所致. 由 $\ln k_2 - 1/T$ 作图得直线, 表明反应遵从 Arrhenius 公式, 由直线斜率求得水解反应的活化能 E_a 为 $56.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.4 As 微乳液与 CTAB 微乳液的比较

图 3 示出 As、CTAB/正丁醇/20% 正己烷/水微乳体系的 $\ln C_{\text{DNCB}}^0 / C_{\text{DNCB}} - t$ 关系, 求得 k_1 , k_2 分别为 $5.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $0.254 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (As) 和 $3.62 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $0.181 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (CTAB). 可见 As 体系中的反应速率较 CTAB 体系大.

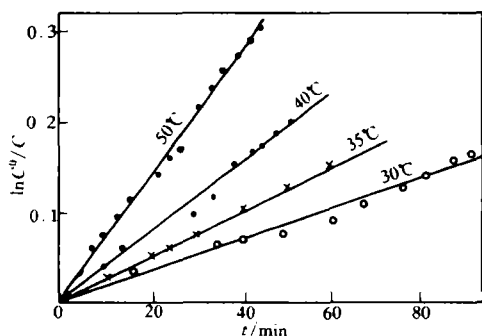


图 2 温度对水解速率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the rate of hydrolysis of DNCB

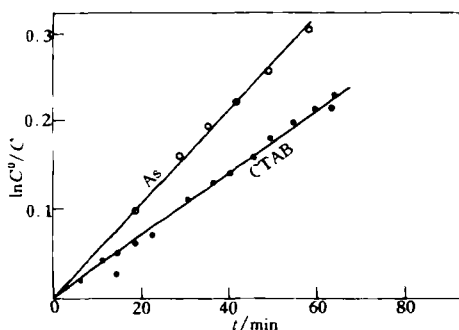


图 3 表面活性剂对水解速率的影响

Fig. 3 Effect of surfactant on the rate of hydrolysis of DNCB

As 与 CTAB 分属阴、阳离子表面活性剂, 存在不同的电荷效应. 前者使微乳界面带负电, 后者则带正电, 后者有利于吸引 OH^- , 形成络合物 $[\text{CTAB}^+ \cdots \text{OH}^-]$, 这可能不利于水解的进行. 另外, CTAB 碳链较长, 与助表面活性剂 (醇) 分子在 O/W 界面形成有序组合膜时, 可能使 DNCB 更有序地定位在界面上, 被微乳液所掩蔽, 导致水解速率降低.

参 考 文 献

- [1] Ahmad S I, Friberg S E, Catalysis in Micellar and Liquid-Crystalline Phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94 (15): 5196—5199
- [2] Mishra B K, Valaulikar B S, Kunjappu J T et al., Influence of Microemulsion Structure on Reaction Rates. *J. Colloid Inter. Sci.*, 1989, 127 (2): 373—376
- [3] 李干佐, 郝京诚, 杜贞伟等, 丙烯酰胺在胶束和微乳液中聚合动力学研究. 科学通报, 1995, 40 (9): 799—802
- [4] 郝京诚, 汪汉卿, 夏瑞等, 乙酰水杨酸在微乳液中水解动力学研究. 化学学报, 1997, 55 (8): 761—765
- [5] Reichardt C, Solvent Effects in Organic Chemistry (有机化学中的溶剂效应). Beijing: Chem. Ind. Publishing House, 1987, p99

1998 年 7 月 6 日收到.

HYDROLYSIS STUDY OF 2,4-DINITROCHLOROBENZENE IN MICROEMULSIONS

Chai Jinling Xiao Lihua

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan, 250014)

ABSTRACT

The hydrolysis of 2,4-dinitrochlorobenzene in microemulsions was studied. The results show that the hydrolysis mechanism is the same in microemulsions as in water solution. The hydrocarbon and cosurfactant orders of the hydrolysis rate constants of DNCB are: hexane > benzene > chloroform; *t*-butyl alcohol > *n*-propyl alcohol > *n*-butyl alcohol. The rate constants increase with the decrease of hexane content and with the increase of both the content of sodium dodecyle sulfonate and temperature, but decrease with both the increase and decrease of the alcohol content. The effects of various experimental factors on the hydrolysis of DNCB in microemulsions have been discussed.

Keywords: microemulsion, 2,4-dinitrochlorobenzene, sodium dodecyle sulfonate, hydrolysis kinetics.