

文章编号:1671-6833(2012)02-0044-04

正十八硫醇的合成反应动力学研究

章亚东, 潘开林, 梁政勇

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以硫脲和氯代十八烷为原料合成正十八硫醇,在均相反应条件下,开展了其合成反应动力学研究,建立了第一步的反应动力学模型,测得表现反应级数为一级,化学反应动力学方程可表示为 $r_A = -dc_A/dt = 4.602 \times 10^{13} \exp(-13\,464.27/T)c_A$,反应的表现活化能 $E_a = 111.95$ kJ/mol,介于一般化学反应活化能 40~400 kJ/mol 之间,属于化学反应控制过程;并对提出的动力学模型进行了实验验证,结果表明模型可信。

关键词:正十八硫醇;氯代十八烷;硫脲;动力学

中图分类号:TQ227.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.02.011

0 引言

正十八硫醇是一种重要的精细化学品,用途十分广泛,其可作为有机合成中间体合成含硫化学品^[1]。正十八硫醇亦能够在金属表面形成自组装膜,这种自组装膜具有易制备、稳定性好和能预先进行表面设计等特点,对金属有很好的保护作用,可以作为金属表面强化剂及金属缓蚀剂,在微电子、电化学、电分析化学等领域备受关注,市场前景广阔^[2-3]。目前,国内外对于其应用方面的研究很多,但对其合成方面的研究甚少,低碳硫醇的合成方法有硫脲法和硫氢化钠法,但收率不高,副产物多,很难实现工业化^[4-5],而且正十八硫醇为长碳直链伯硫醇,其合成工艺过程远比低碳链硫醇复杂,因此,开展正十八硫醇的合成及其动力学研究,不仅具有重要的学术价值,而且有较好的经济效益。笔者在以氯代十八烷和硫脲为主要原料合成正十八硫醇得到的优化条件基础上,研究了其动力学模型,为正十八硫醇合成的工业化设计提供了参考依据。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器与试剂

GC9800 型气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司);98-3 型恒温油浴锅(郑州凯鹏实验

仪器有限公司);精密温度计及其它实验室常用仪器。

氯代十八烷(98%,阿拉丁试剂);硫脲(分析纯,天津科密欧化学试剂开发中心);有机溶剂(市售)。

1.2 实验操作

实验在一个 250 mL 的四口圆底烧瓶中进行,烧瓶的一个侧口连接冷凝管,另一个侧口装精密温度计和采样管,中间安装搅拌器,反应温度由恒温油浴锅控制,依次加入适量的溶剂和硫脲,搅拌升温至指定温度后迅速加入氯代十八烷,并开始计时。每 30 min 取样分析,每次用移液管取 1 mL 反应液,用去离子水除去硫脲和异硫脲盐等难挥发物质,加入内标物,然后用气相色谱分析检测氯代十八烷的浓度。

1.3 分析方法

用气相色谱进行定量分析,分析方法为内标法,内标物选择为氯代十六烷,色谱条件为:仪器型号:GC9800TFP;色谱柱:SE-54 30 m × 0.32 mm;柱箱温度:250 ℃;柱前压:0.085 MPa;汽化温度:290 ℃;氢气压力:0.025 MPa;检测温度:290 ℃;空气压力:0.03 MPa;样品:待测组分;灵敏度:2;载气种类: N_2 ;检测器:FID;进样量:0.1 μ L;尾吹:0.045 MPa;采用一阶程序升温:250 ℃不保温;15 ℃/min 升温至 280 ℃;保温 10 min;降

收稿日期:2011-09-12;修订日期:2011-12-20

基金项目:河南省高校科技创新人才支持计划资助项目(2010HASTIT037)

作者简介:章亚东(1965-),男,河南正阳人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要研究方向为药物制剂及精细有机合成,E-mail:zhangyadong@zzu.edu.cn.

温至 250 ℃.

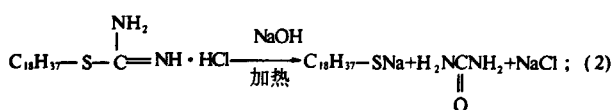
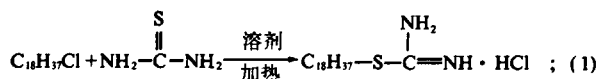
2 实验结果与讨论

2.1 影响因素的排除

由于反应是均相反应,不考虑相转移催化剂内扩散的影响,搅拌速度恒定且为 400 r/min,可以忽略搅拌对反应速率的影响,反应溶剂为 120 mL,每次所取样品为 1 mL,在整个反应过程中总体积变化很小,因此可以忽略反应溶液体积变化对反应的影响.

2.2 动力学方程的推导

以氯代十八烷和硫脲为原料合成正十八硫醇的反应方程如下:



正十八硫醇合成工艺可分为三步,首先是氯代十八烷和硫脲反应制得 S-十八烷基异硫脲盐,然后用氢氧化钠碱性水解,再用硫酸酸化,提纯可以制得正十八硫醇.在这三步反应当中,第一步反应是合成正十八硫醇的核心技术步骤,它对正十八硫醇的收率具有最为重要的影响.因此研究第一步的反应动力学是非常必要的,它可为正十八硫醇合成扩大乃至生产提供重要的动力学数据支持.

鉴于该反应过程中第二、三步为碱、酸中的离子反应,反应速率较快,影响正十八硫醇反应的决速步骤是氯代十八烷与硫脲的加成反应.设氯代十八烷为 A 组分,硫脲为 B 组分,则第一步反应动力学方程为:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta . (1)$$

在第一步反应过程中加入氯代十八烷与硫脲的摩尔比为 1:4,因此在整个反应过程中硫脲的浓度近似恒定,速率方程在形式上只与氯代十八烷的浓度有关,而与脲硫的浓度无关,在反应过程中 c_B 不发生变化且过量,则 $\beta=0$,上式简化为:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha . (2)$$

假设反应级数为一级, $\alpha=1$, 则

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A . (3)$$

分别选取 373.15, 378.15, 383.15, 388.15, 393.15 K 5 个温度进行考察,在指定温度下反应,测定不同时间 t 下 c_A/c_{A0} 的值,如表 1 所示.

由表 1 中的数据可以求出指定温度下不同时间 t 和 $\ln(c_A/c_{A0})$ 的关系,其线性拟合方程如表 2 所示,利用表 2 进行作图得到图 1,在硫脲大大过量的条件下,通过图 1 可以看出在不同温度下 $\ln(c_A/c_{A0})$ 与时间 t 成良好的直线关系,表明氯代十八烷与硫脲的反应为准一级反应.因此前面的假设是正确的.

表 1 不同温度和时间下的 c_A/c_{A0} 值

Tab.1 The c_A/c_{A0} at different temperature and time %

温度 T/K	时间 t/min				
	30	60	90	120	150
373.15	68.00	52.60	40.62	32.42	20.40
378.15	62.51	37.44	25.95	14.86	11.42
383.15	48.41	20.41	12.86	4.08	2.06
388.15	37.62	8.64	3.79	1.00	0.42
393.15	25.25	2.06	0.39	0.05	0.04

表 2 线性拟合方程

Tab.2 Linear regression equation

温度 T/K	拟合方程	R^2
373.15	$y = -0.01024x$	0.988
378.15	$y = -0.01512x$	0.994
383.15	$y = -0.02562x$	0.992
388.15	$y = -0.03738x$	0.996
393.15	$y = -0.06469x$	0.994

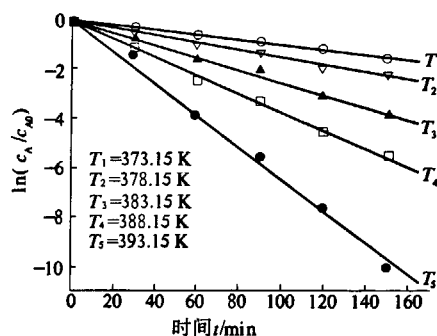


图 1 t 与 $\ln(c_A/c_{A0})$ 的关系图

Fig.1 Relationship between $\ln(c_A/c_{A0})$ and t

2.3 反应表观活化能的确定

为了考察温度对动力学方程的影响^[6-7],根据不同反应时间对应的氯代十八烷浓度的实测数

据,以及由 t 与 $\ln(c_A/c_{A0})$ 回归出来的动力学参数计算出不同温度下表观的反应速率常数 k 值,其结果如表 3 所示,以表中的实验数据作 $\ln k - T^{-1}$ 图,结果如图 2 所示.由图可知, $\ln k$ 与 T^{-1} 呈良好的线性关系.

表 3 表观反应速率常数 k 和温度 T 之间的关系
Tab.3 Relationship between the reaction ratio constant k and temperature T

T/K	$1/T$	k/min^{-1}	$\ln k$
373.15	0.002 68	0.010 24	-4.581
378.15	0.002 64	0.015 12	-4.192
383.15	0.002 61	0.025 62	-3.664
388.15	0.002 57	0.037 38	-3.287
393.15	0.002 54	0.064 69	-2.738

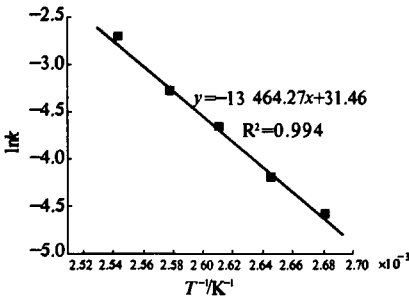


图 2 反应速率常数与温度间的关系

Fig.2 Effect of temperature on reaction ratio constant
根据 Arrhenius 方程有:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0. \tag{4}$$

因此,用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线,由图 2 进行线性回归,其结果为:

$$\ln k = -\frac{13\,464.27}{T} + 31.46. \tag{5}$$

由直线斜率可以求出活化能 E_a ,由截距可以求出指前因子,计算出 Arrhenius 方程中的表观活化能和指前因子分别为: $E_a = 13\,464.27 \times 8.314\,5 = 111\,948.67\,\text{J/mol}$, $k_0 = e^{31.46} = 4.602 \times 10^{13}$.

2.4 动力学方程的验证

根据以上分析,在反应温度为 373.15 ~ 393.15 K 时表观的动力学方程可表示为:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = 4.602 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{13\,464.27}{T}\right) c_A. \tag{6}$$

积分式为:

$$kt = -\ln(c_A/c_{A0}); \tag{7}$$

$$c_A = c_{A0} \exp(-kt). \tag{8}$$

其中, $k = 4.602 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{13\,464.27}{T}\right)$.

为了考察反应动力学方程的可信度,在温度

为 380.15 K 下,用动力学方程式计算出不同反应时间所对应的氯代十八烷的浓度 $c_A/c_{A0,cal}$,将计算值 $c_A/c_{A0,cal}$ 与实测值 $c_A/c_{A0,exp}$ 进行比较,其结果见表 4.由表 4 可知,计算结果基本与实验结果相符,说明本实验所得数据确定的反应动力学模型是可靠的.

表 4 温度为 380.15 K 时动力学模型计算的 c_A/c_{A0} 与实验结果比较

Tab.4 The experimental concentration compared with the calculated c_A/c_{A0} at 380.15 K %

t/min	$c_A/c_{A0,cal}$	$c_A/c_{A0,exp}$	$\frac{c_A/c_{A0,exp} - c_A/c_{A0,cal}}{c_A/c_{A0,exp}} \times 100$
30	56.39	53.48	-5.44
60	31.80	32.13	1.03
90	17.93	16.84	-6.47
120	10.11	10.68	5.34
150	5.70	7.55	24.50

3 结论

(1)在反应温度 373.15 ~ 393.15 K,搅拌速度为 400 r/min,硫脲过量的条件下,反应级数近似为一级.在该反应条件下,反应动力学表征方程可表示为:

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = 4.602 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{13\,464.27}{T}\right) c_A.$$

反应的表现活化能为 $E_a = 111.95\,\text{kJ/mol}$,介于一般化学反应活化能 40 ~ 400 kJ/mol 之间,属于化学反应控制过程.

(2)经检验,所得氯代十八烷的反应速率方程是可信的,本研究结果可以从理论上为合成正十八硫醇的反应器的设计提供一定的参考.

符号说明:

c_A, c_B ——反应到 t 时刻氯代十八烷和硫脲的有效浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

c_{A0} ——反应开始时氯代十八烷的有效浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

r_A ——反应到 t 时刻氯代十八烷的反应速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$;

X_A ——氯代十八烷的转化率;

α, β ——反应级数;

R ——通用气体常数为 $8.314\,5\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

E_a ——表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

k ——反应速率常数;

k_0 ——指前因子;

t ——反应时间, min;

cal——计算值;

exp——实验值.

参考文献:

- [1] 赵辉, 杨雪, 于海丰. 硫醇作亲核试剂在有机合成中的应用[J]. 辽宁化工, 2009, 38(12): 903 - 905.
- [2] MEIRAV C A, ANDREW N, DANIEL M. Characterization of n-alkanethiol self-assembled monolayers on mercury by impedance spectroscopy and potentiometric measurements[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 593(1/2): 227 - 240.
- [3] 刁鹏, 蒋殿录, 贾振斌, 等. 用电容平面图研究金/十八硫醇单分子膜的自组装过程和缺陷情况[J]. 化学研究与应用, 1999, 11(6): 630 - 634.
- [4] 田勇. 正十二碳硫醇的合成工艺研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学化学化工与材料学院, 2006.
- [5] 孙宝国, 李玉, 郑福平. 1,6-己二硫醇合成研究[J]. 精细化工, 1996, 13(2): 17 - 19.
- [6] 周则卫. 1,2-乙二硫醇制备工艺的改进[J]. 化学试剂, 2008, 30(3): 225 - 226.
- [7] 张珍, 李华. 异丙硫醇合成反应动力学研究[J]. 化学试剂, 2009, 31(4): 292 - 294.

Kinetic Study on Synthesis of n-Octadecanethiol

ZHANG Ya-dong, PAN Kai-lin, LIANG Zheng-yong

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Kinetics for synthesizing n-octadecanethiol from 1-chlorooctadecane and thiourea was studied. The reaction kinetic model of first process was investigated in the condition of homogeneous reaction. It was a first order reaction and the kinetics equation was written as $r_A = -dc_A/dt = 4.602 \times 10 \exp(-13464.27/T) c_A$, the activation energy was determined to be 111.95 kJ/mol in the Arrhenius equation, the reaction of synthesizing n-octadecanethiol belonged to control production of chemical reaction because the apparent activation energy was in the range of 40 ~ 400 kJ/mol. Finally, the kinetic model was tested and verified by experiments. The example systems demonstrated the validity and rationality of the method.

Key words: n-octadecanethiol; 1-chlorooctadecane; thiourea; kinetics