

油酰柠檬酸三乙酯的合成及红外光谱研究

王文波^① 陈志强 闫秀媛 李 飞

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 黑龙江省齐齐哈尔市建华区文化大街 42 号 161006)

摘 要 以柠檬酸和乙醇为原料, 在磷酸和苯磺酸混合催化剂作用下, 加热回流, 酯化生成柠檬酸三乙酯。以油酸与氯化亚砷为原料, 通过酰化反应合成油酰氯。再使柠檬酸三乙酯与油酰氯在吡啶作用下, 通过酰基化反应合成油酰柠檬酸三乙酯。采用红外光谱法对原料、中间体、产物进行了红外光谱测试, 并进行了红外谱图的分析与比较, 证明了各步产品为目的产物。根据原料、中间体、产物红外谱图中相应特征吸收峰的消失或是出现, 证明了所选择的合成工艺路线是可行的。

关键词 增塑剂; 油酰柠檬酸三乙酯; 红外光谱法

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2010)04-1549-05

1 引言

增塑剂是一种添加到聚合物体系中能使聚合物体系的塑性增加的物质。增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子之间的次价键, 即范德华力, 从而增加了聚合物分子链的移动性, 降低了聚合物分子链的结晶性, 即增加了聚合物的塑性, 表现为聚合物的硬度、模量、软化温度和脆化温度下降, 而伸长率、曲挠性和柔韧性提高^[1]。近年来, 用于食品包装、儿童玩具等聚合材料的增塑剂邻苯二甲酸酯诱发致癌的报道很多, 国内外已经立法限制其使用, 并积极寻找能代替邻苯二甲酸酯的无毒或低毒增塑剂^[2]。柠檬酸酯类增塑剂是一种很有发展前途的无毒增塑剂, 但是目前柠檬酸酯类产品在实际应用中普遍存在的问题是热稳定性、增塑糊黏度稳定性、低温柔韧性、耐溶性、抽出性以及抗迁移性不佳, 这些性能上的不足使得现有的柠檬酸酯类增塑剂在使用范围受到局限^[3]。因此, 研发能够替代邻苯二甲酸酯的无毒环保型增塑剂具有重要意义^[4]。

本文以柠檬酸、乙醇、油酸、氯化亚砷为原料合成了油酰柠檬酸三乙酯。通过原料、中间体、产物红外谱图的分析与比较^[5-7], 证明了所选择的合成工艺路线是可行的。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); R-201 型旋转蒸发器(上海申胜生物技术有限公司); JJ-2 型增力电动搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂)。

柠檬酸, 乙醇, 油酸, 氯化亚砷, 甲苯, 碳酸氢钠, 苯磺酸, 磷酸, 吡啶均为分析纯。实验用水为去离子水。

① 联系人, 手机: (0) 13504628542; E-mail: wwb1963@163.com

作者简介: 王文波(1963—), 男, 黑龙江省庆安县人, 学士, 教授, 主要从事分析测试工作。

收稿日期: 2009-11-11; 接受日期: 2009-12-14

2.2 实验步骤

2.2.1 柠檬酸三乙酯的合成与精制

向 250mL 四口瓶中加入 21g 柠檬酸、0.63g 苯磺酸(柠檬酸质量分数的 3%)、0.3g 磷酸(柠檬酸摩尔分数的 3%)、95% 乙醇 35mL、甲苯 40mL, 加热回流, 分水 6h, 分水完毕后减压蒸出过量乙醇和甲苯。将蒸馏剩余物用饱和碳酸氢钠溶液洗至中性, 用水洗涤 3 次, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏收集 159—160℃(533Pa) 馏分, 得 24.7g 柠檬酸三乙酯。

2.2.2 油酰氯的合成及精制

向 250mL 四口瓶中加入油酸 20g, 在不断搅拌下滴入 14g 氯化亚砷, 30min 内滴完, 持续搅拌, 加热到 40℃, 反应 1.5h, 减压蒸馏, 蒸出未反应的氯化亚砷, 得到浅红色有刺激性气味液体。

2.2.3 油酰柠檬酸三乙酯的合成

向装有电动搅拌、滴液漏斗、温度计、氯化氢吸收系统、水浴加热且密封良好的四口瓶中加入 13g 柠檬酸三乙酯和一定量的吡啶催化剂, 开启搅拌并升温至 70℃, 开始滴加油酰氯, 1h 滴加完毕, 继续反应, 以无氯化氢气体产生为反应终点。静置冷却、用碳酸钠溶液中和、水洗, 减压蒸馏, 即得油酰柠檬酸三乙酯。

2.2.4 红外光谱测试

仪器条件: 扫描范围为 $4000\text{—}400.0\text{cm}^{-1}$; 分辨率为 4cm^{-1} 。

油酰氯、柠檬酸三乙酯、油酰柠檬酸三乙酯均为液体, 采用薄膜法进行测试; 柠檬酸为固体, 采用压片法进行测试。

3 结果与讨论

3.1 柠檬酸和柠檬酸三乙酯红外光谱图的分析与比较

图 1 为柠檬酸的红外谱图, 在柠檬酸的红外光谱中, 由于氢键的作用, 羧基通常是以双分子缔合体的形式存在, 在 1755.40cm^{-1} 和 1708.80cm^{-1} 处的吸收为羧基伸展振动的特征吸收峰。

图 2 为柠檬酸三乙酯的红外谱图, 图中 3493.46cm^{-1} 处的吸收为羟基中氧氢伸缩振动的特征吸收峰, 1739.02cm^{-1} 处的吸收为酯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收峰, 1194.56cm^{-1} 处的吸收为酯中碳氧单键伸缩振动的特征吸收峰。

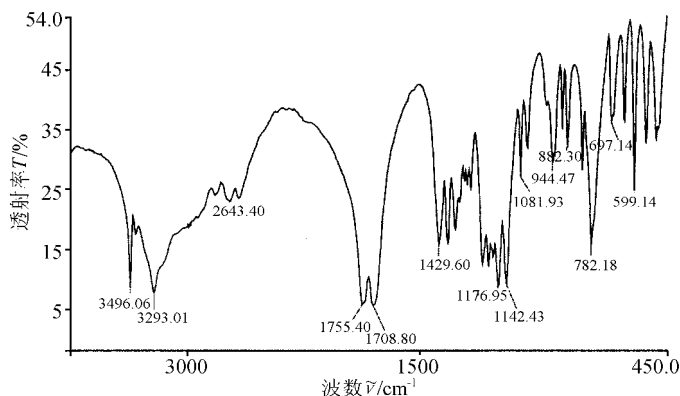


图 1 柠檬酸红外光谱图

比较图 1 和图 2 可以看出, 1755.40cm^{-1} 和 1708.80cm^{-1} 处羧基伸展振动的特征吸收峰消失, 而在 1739.02cm^{-1} 处出现了酯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收峰, 证明柠檬酸通过酯化生成了柠檬酸酯。

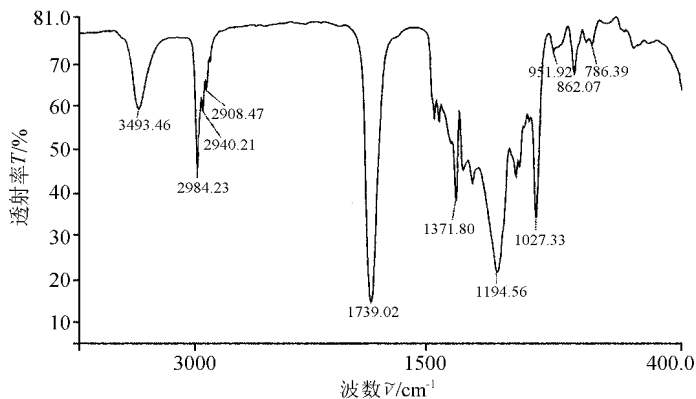


图 2 柠檬酸三乙酯红外谱图

3.2 油酸和油酰氯红外光谱图的分析与比较

图 3 为油酸的红外谱图, 图中 3009.18cm^{-1} 处的吸收为与双键相连碳氢伸缩振动的特征吸收峰, 1710.57cm^{-1} 处的吸收为油酸中碳氧双键的伸缩振动的特征吸收峰, 723.05cm^{-1} 处的吸收为长链的特征吸收峰。

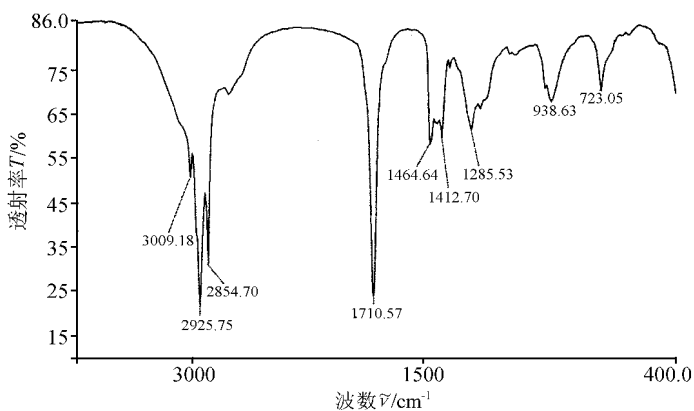


图 3 油酸红外谱图

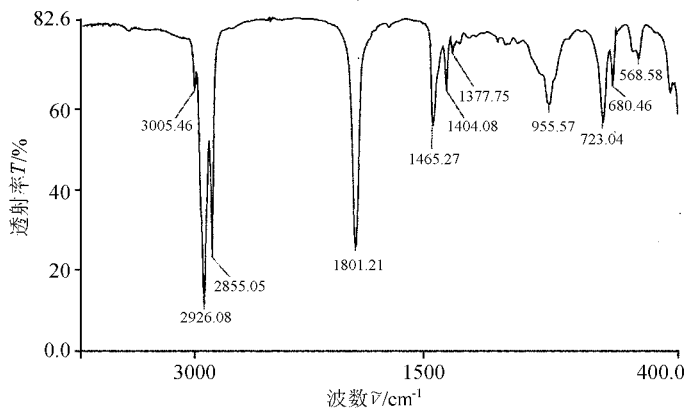


图 4 油酰氯的红外谱图

图 4 为油酰氯的红外谱图, 图中 3005.46cm^{-1} 处的吸收为与双键相连碳氢伸缩振动的特征吸收峰, 1801.21cm^{-1} 处的吸收为酰氯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收峰, 723.04cm^{-1} 处的吸收为长

链的特征吸收峰, 680.46cm^{-1} 处的吸收为碳氯单键的伸缩振动的特征吸收峰。

比较图 3 和图 4 可以看出, 1710.57cm^{-1} 处油酸中碳氧双键的伸缩振动的特征吸收峰消失, 723.04cm^{-1} 处的吸收为长链的特征吸收峰依然存在, 而在 1801.21cm^{-1} 处出现了酰氯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收, 证明油酸通过酰氯化生成了油酰氯。

3.3 柠檬酸三乙酯、油酰氯、油酰柠檬酸三乙酯红外光谱图的分析与比较

图 5 为油酰柠檬酸三乙酯的红外谱图, 1743.85cm^{-1} 处的吸收为酯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收峰, 1188.94cm^{-1} 处的吸收为酯中碳氧单键伸缩振动的特征吸收峰, 724.42cm^{-1} 处的吸收为长链的特征吸收峰, 680.18cm^{-1} 处的吸收为碳氯单键的伸缩振动的特征吸收峰。

比较图 2、图 4 和图 5 可以看出, 1801.21cm^{-1} 处酰氯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收峰消失; 而 1743.85cm^{-1} 处酯中碳氧双键伸缩振动的特征吸收峰, 1188.94cm^{-1} 处酯中碳氧单键伸缩振动的特征吸收峰, 724.42cm^{-1} 处长链的特征吸收峰, 680.18cm^{-1} 处碳氯单键的伸缩振动的特征吸收峰依然存在。由此可以证明柠檬酸三乙酯与油酰氯反应生成了油酰柠檬酸三乙酯。

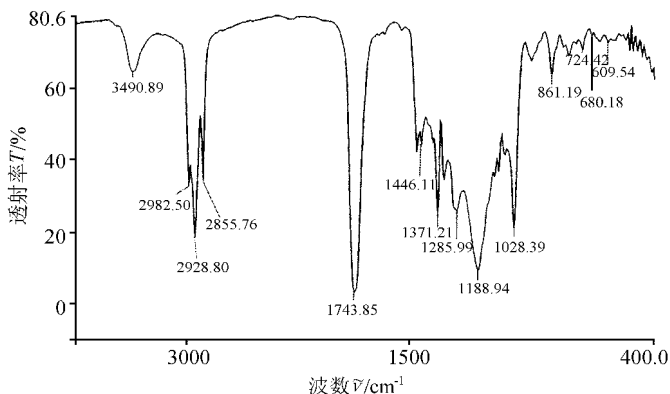


图 5 油酰柠檬酸三乙酯的红外谱图

4 结论

柠檬酸和乙醇在磷酸与苯磺酸混合催化体系作用下, 酯化合成了柠檬酸三乙酯; 油酸与氯化亚砷通过酰化反应合成了油酰氯; 柠檬酸三乙酯与油酰氯在吡啶作用下, 通过酰基化反应合成了油酰柠檬酸三乙酯。通过对原料、中间体、产物红外谱图的分析与比较, 证明了所选择的合成工艺路线是可行的。

参考文献

- [1] 雍奎刚, 刘忠科, 刘宝钊. PVC 无毒增塑剂的应用和发展[J]. 塑料科技, 2007, **35**(6): 88—91.
- [2] 邓旭忠, 周家华, 张焜等. 无毒增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯的合成[J]. 精细化工, 2001, **18**(2): 83—85.
- [3] 岑兰, 孙鸣剑, 王雪晶. 环境友好无毒柠檬酸酯增塑剂的应用研究进展[J]. 弹性体, 2007, **17**(6): 69—73.
- [4] 胡志鹏. 发展新型环保增塑剂[J]. 精细化工原料及中间体, 2007, (4): 20—21.
- [5] 雷吟春, 刘云派. 二氯代三环辛烷的合成与表征[J]. 光谱实验室, 2008, **25**(2): 136—138.
- [6] 罗曼, 关平, 刘文汇. 利用红外光谱鉴定饱和脂肪酸及其盐[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(2): 250—253.
- [7] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977: 9.

Synthesis and Spectral Characterization of Triethyl Oleoyl citrate

WANG Wen-Bo CHEN Zhi-Qiang YAN Xiu-Yuan LI Fei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, P. R. China)

Abstract The triethyl citrate was esterified based on citric acid and alcohol with the catalysis of phosphoric acid and benzene sulfonic acid under reflux condition; oleoyl chloride was synthesized from oleic acid and thionyl chloride through acylation reaction; and triethyl oleoyl citrate was synthesized from triethyl citrate and oleoyl chloride through acylation reaction by the action of pyridine. The materials, intermediates and products were tested by infrared spectroscopy, and each product was proved to be the objective outcome by the analysis and compared of the infrared spectrogram. The chosen synthetic technological route was proved to be feasible by the appearance or vanish of characteristic absorption peaks of the materials, intermediates and products.

Key words Plasticizer; Triethyl Oleoyl citrate; Infrared Spectroscopy

招聘启事

本刊招聘“沉潜专注 甘于寂寞”的编辑 2 名

因工作需要, 本刊招聘编辑 2 名, 条件如下:

1. 大学化学或物理学本科(包括同等学力, 博士, 硕士)毕业, 成绩良好;
2. 身体健康, 不吸烟, 对人诚实、守信、和善;
3. 工作认真负责, 任劳任怨, 勤俭节约, 热爱科学, 沉潜专注, 甘于寂寞;
4. 不限户口, 性别, 年龄, 民族, 党派, 信仰等。

提供在北京市住宿, 工资从优(面议), 上 5 险。有意者, 请将本人简历以及希望的工资报酬等要求发至《光谱实验室》编辑部电子邮箱: gpsys@263.net。

《光谱实验室》编辑部

上网查阅核心期刊的方法

1. 在浏览器的地址栏上输入“核心期刊”。当出现菜单后, 点击“核心期刊目录”, 再点击“中文核心期刊要目总览(2008 版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请查第 4 编: 自然科学, 再查 0607—化学/晶体学”, 第 21 号即是。

也可以在浏览器的地址栏上输入 www.google.cn 或 www.baidu.com, 再输入“核心期刊”后, 点击“中文核心期刊要目总览(2008 版)”, 即可查阅各学科的“核心期刊”。

2. 上中国期刊网, 点击“核心期刊导航”。

- 1) 在浏览器上输入 www.cnki.net 然后回车, 进入中国知网(即中国期刊网)首页。
- 2) 找到“学术文献总库特色导航”, 点击“期刊大全(9017 种)”, 进入“中国学术文献网络出版总库”。
- 3) 点击左侧“核心期刊导航”, 首页出现后, 找到“第四编自然科学(351 种期刊)”, 即可查阅自然科学各学科的“核心期刊”。若要查阅《光谱实验室》, 请点击“化学/晶体学类”, 出现期刊的“图形方式”(即期刊的封面)后, 在第 1 页的第 3 排左起第 3 图即为《光谱实验室》。点击《光谱实验室》即可查阅有关内容。

论文一般在发表两个月之后, 上网才能检索到。