

分类号

密级

硕士学位论文

题

目：磺基琥珀酸单酯二钠盐异构体分析

及油酸单甘酯的制备

英文并列题目：Isomer-analysis of Disodium sulfonatosuccinic Acid
Monoester and Preparation of Glycerol Monooleate

研究生：杜志云 专业：精细化工

研究方向：表面活性剂的开发和应用

导师：倪永全副教授

学位授予日期： 年 月

无锡轻工业学院

地址：无锡市青山湾

年 月 日

无锡轻工业学院研究生论文纸

摘

要

本文分两部分。第一部分报道了采用核磁共振($^1\text{H-NMR}$)分析测定脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸单酯=钠盐(简称PSME-30)和油酸单乙醇酰胺磺基琥珀酸单酯=钠盐(简称DOMS)的异构体。第二部分报道了采用脂肪酸甲酯甘油解法,油脂甘油解法,脂肪酸甘油直接酯化法及脂肪酸与缩水甘油加成法制备油酸单甘酯。

核磁共振分析表明,磺基琥珀酸单酯=钠盐中存在着 α 、 β 两种异构体,其中 α 是主要的。PSME-30中, α : β 为85.8:14.2; DOMS中, α : β 为91.8:8.2。

采用脂肪酸甲酯甘油解法,在适当的甘油用量下的油脂甘油解法以及在低配比甘油用量下的脂肪酸与甘油直接酯化法,分别制得了单甘酯含量为50-60%,约50%及45-50%的产品。

通过丙烯醇与 H_2O_2 环氧化作用,制得了 $\geq 96\%$ 的缩水甘油,其与脂肪酸加成作用可制备单甘酯含量90%以上的产品。

对脂肪酸进行预处理,降低了其过氧化值和不饱和羧值,其色泽得到明显改善。采用预处理后的脂肪酸或直接采用色泽浅的原料,制得了色泽较浅的单甘酯产品。

此外,本文还对不饱和、饱和脂肪酸单甘酯的化学分析与柱色谱分析及高效液相分析(HPLC)进行了对照。

关键词:磺基琥珀酸单酯=钠盐、异构体 油酸单甘酯

无锡轻工业学院研究生论文纸

A B S T R A C T

This paper included two parts. First part reported that isomers of Disodium Primary Fatty Alcohol Ethoxylate sulfonato-succinic Acid Monoester (PSME-30) and Disodium Oleamide Monoethanolamine Sulfonatosuccinic Acid Monoester (DOMS) were identified by proton NMR analysis. Second part reported that glycerol monooleate was prepared by fatty acid methylester glycerolysis, triglyceride glycerolysis, direct esterification of fatty acid with glycerol and addition of glycidol with fatty acid.

Proton NMR analysis indicated that α - β -isomer all existed in PSME-30 and DOMS, and α -isomer was principal. In PSME-30, α : β was 85.8:14.2, and in DOMS, α : β was 91.8:8.2.

Productions containing 50-60%, about 50% and 45-50% monoglyceride (MG) were prepared by fatty acid methylester glycerolysis, intraesterification of triglyceride with suitable amounts of glycerol, and direct esterification of fatty acid with lower amounts of glycerol, respectively.

Above 96% pure glycidol was gained by epoxidation of

无锡轻工业学院研究生论文纸

allyl alcohol with H_2O_2 , and the production containing above 90% MG was prepared by addition of glycidol with fatty acid.

The hydroperoxides and unsaturated carbonyl compounds of pre-processed fatty acids became lower, and their color was improved apparently. Light-color MG productions can be gained by using pre-processed fatty acids or directly using light-color materials.

Except above, chemical analysis of saturated and unsaturated MG was compared with column chromatography and High-performance Liquid chromatography (HPLC) in this paper.

Key words: Disodium sulfonatosuccinic acid monoester

Isomer

Glycerol monooleate

无锡轻工业学院研究生论文纸

目 录

第一部分:磺基琥珀酸单酯二钠盐的异构体分析

1. 前言	1
2. 实验	2
2-1 实验原料	2
2-2 样品纯化	2
2-3 分析测试方法与仪器	2
3. 结果与讨论	3
3-1 高纯油酸 DOMS 和 PSME-30 的红外光谱图解析	3
3-2 高纯油酸 DOMS 和 PSME-30 的核磁共振谱解析	5
4. 结论	13

第二部分:油酸单甘酯的制备

1. 前言	14
2. 实验	20
2-1 实验原料、试剂与仪器	20
2-2 分析测试方法	22
2-3 中间体与产品的合成	23
3. 结果与讨论	26

无锡轻工业学院研究生论文纸

3-1. 月肪酸甲酯与甘油醇解法制单甘酯-----	27
3.1.1 正交试验 -----	27
3.1.2 冷却速度实验 -----	31
3-2. 油脂与甘油醇解法制单甘酯-----	32
3.2.1 探索实验 -----	32
3.2.2 甘油与油脂最佳配比实验 -----	33
3.2.3 实验措施改善实验 -----	35
3-3. 脂肪酸甘油直接酯化法制单甘酯-----	36
3.3.1 原料的预处理及内在质量指标的测试-----	36
3.3.2 单甘酯的制备 -----	39
3-4. 缩水甘油与脂肪酸加成法制备单甘酯-----	42
3.4.1 缩水甘油的制备 -----	42
3.4.2 单甘酯的制备 -----	44
3-5. 单甘酯的柱色谱分析及高压液相色谱分析-----	48
3.5.1 单甘酯的柱色谱分析-----	48
3.5.2 单甘酯的高压液相色谱 (HPLC) 分析-----	49
4. 结论	
5. 附录及附图	
6. 参考文献	
致谢	

无锡轻工业学院研究生论文纸

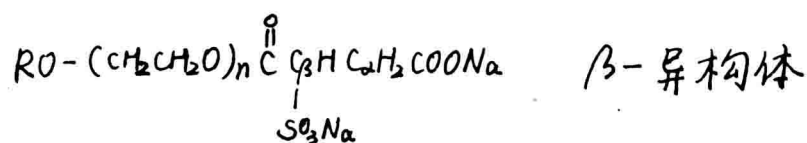
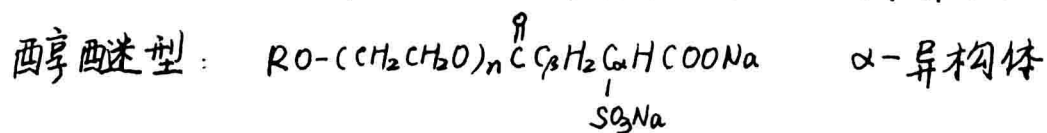
第一部分: 磺基琥珀酸单酯二钠盐 的异构体分析

1. 前言:

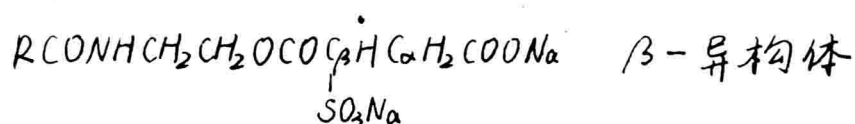
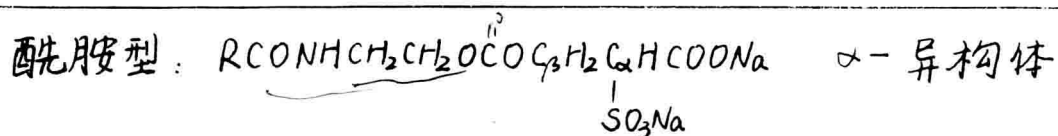
磺基琥珀酸单酯二钠盐具有优良的起泡性和泡沫稳定性,水溶液表面张力低,润湿性好,钙皂分散力优良,毒性低,对皮肤和眼睛的刺激作用低于两性表面活性剂。适用于配制低刺激性的香波,浴剂等盥洗用品。

磺基琥珀酸单酯二钠盐可分为脂肪醇(醇酯)型和脂肪酸烷醇酰胺(通常为单乙醇酰胺)型两类,前者的烷基链部分通常为 $C_{12}-C_{14}$,醇酯型中的环氧乙烷加成数通常在3左右,后者的脂肪酸部分通常为椰子油脂肪酸或油酸。在抗屑止痒产品中也有使用十一烯酸的。这些产品的合成方法及其性能的研究在许多文献中已有详细报道。^[1-5]

在磺基琥珀酸单酯二钠盐中存在 α 和 β 二种异构体:



无锡轻工业学院研究生论文纸



本文采用红外光谱,核磁共振分析法对这两种产品进行了异构体分析测定。

2. 实验

2-1. 实验原料

2-1-1. 脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸单酯二钠盐: 北京轻工学院提供, Neodol-23 醇, 环氧乙烷加成数 $n=3$, (简称 PSME-30)。

2-1-2 油酸单乙醇酰胺磺基琥珀酸单酯二钠盐: 自制(上届研究生提供), 油酸纯度 $>98\%$, 油酸单乙醇酰胺凝固点为 59°C , (简称 DOMS)。

2-2 样品纯化

将 PSME-30 和 DOMS 样品分别用水稀释, 再用石油醚抽提, 除去醚可溶物。用乙醚除去萃余液中的盐, 然后冷冻结晶, 过滤, 小心干燥结晶物。

2-3. 分析测试方法与仪器

2-3-1 红外光谱 Nicolet 730 FT-IR SPECTROMETER, 溶剂 CHCl_3

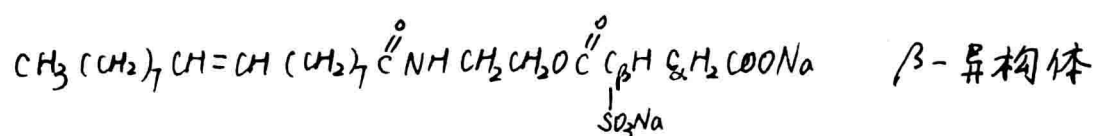
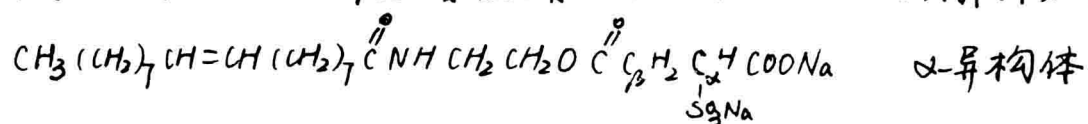
无锡轻工业学院研究生论文纸

2.3.2 核磁共振 Bruker Am-400 溶剂 D₂O

3. 结果与讨论

3-1 DOMS和PSME-30红外光谱图谱解析^{[5][6][7]}

附图I为DOMS红外光谱图谱(上届研究生测定),解析如下:

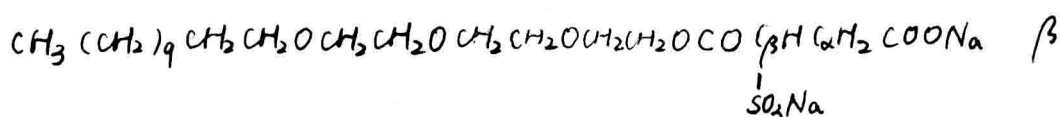
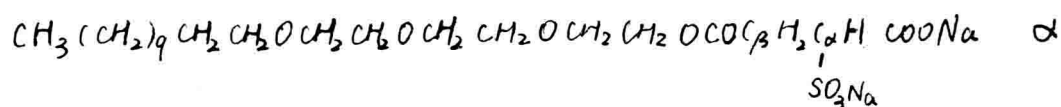


3320 cm ⁻¹	m	ν _{NH}
3010 cm ⁻¹	w	ν _{CH} (-CH=)
2920 cm ⁻¹	m	ν _s (-CH ₂ -)
2860 cm ⁻¹	m	ν _s (-CH ₂ -)
1740 cm ⁻¹	w	ν _{C=O} (酯) β位
1725 cm ⁻¹	m	ν _{C=O} (酯) α位
1640 cm ⁻¹	m	ν _{C=O} (酰胺I带)
1600 cm ⁻¹	s	ν _{C=O} (羧酸盐)
1530 cm ⁻¹	m	δ _{NH} (酰胺II带)
1400 cm ⁻¹	m	ν _s (C=O) (羧酸盐)
1230 cm ⁻¹	s	ν _{as} (-SO ₃)
1170 cm ⁻¹	m	ν _{C-O-C}

无锡轻工业学院研究生论文纸

1040 cm^{-1}	S	$\nu_s (-\text{SO}_3)$
780 cm^{-1}	S	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 氯仿

附图2为PSME-30红外光谱图谱,解析如下:



2920 cm^{-1}	S	$\nu_{\text{as}} (-\text{CH}_2-)$
2860 cm^{-1}	m	$\nu_s (-\text{CH}_2-)$
1725 cm^{-1}	m	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (酯) α 位
1600 cm^{-1}	S	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (羧酸盐)
1230 cm^{-1}	S	$\nu_{\text{as}} (-\text{SO}_3)$
1170 cm^{-1}	m	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$
1040 cm^{-1}	S	$\nu_s (-\text{SO}_3)$
780 cm^{-1}	S	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 氯仿

在 CHCl_3 溶液中,饱和脂肪酯的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在1730-1725 cm^{-1} [8]。
从DOMS的红外光谱图上可知,由于 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的吸电子作用(-I效应),使 β 异构体中的酯 $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$ 的波数移至1740 cm^{-1} ,而在 α 异构体中,因 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 与酯 $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$ 相隔一个亚甲基,故该酯的 $-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-$ 所受 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 的-I效应极弱,其 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 波数为1725 cm^{-1} ,属于正常位置。但在PSME-30的红外光谱图

无锡轻工业学院研究生论文纸

上只出现 1725cm^{-1} 处 α 异构体中的酯 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{O}$ 峰,可能由于其峰相对DOMS 1725cm^{-1} 处稍宽,其 β 异构体中酯 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 峰没有表现出来。可见,用红外光谱对异构体的分析,不能得到详细的信息。为了更清楚地了解DOMS和PSME-30异构体的情况,采用高分辨率核磁共振对它们进行了分析。

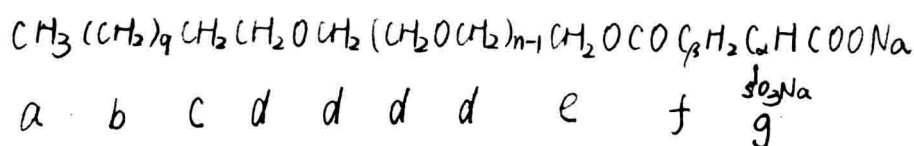
3.2. 高纯油酸DOMS和PSME-30核磁共振谱的解析 [9] [10] [11] [12] [13]

附图3-7为PSME-30核磁共振分析的有关图谱,附图8-12为高纯油酸DOMS核磁共振分析的有关图谱。

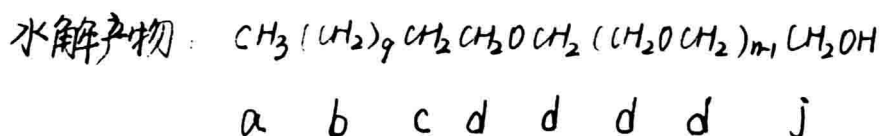
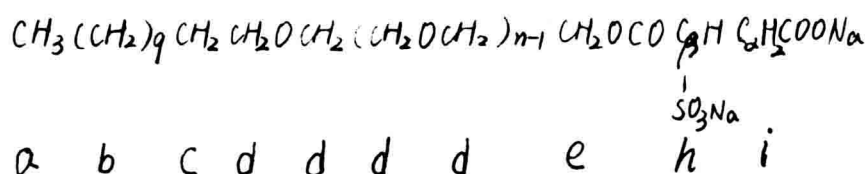
3.2.1 PSME-30核磁共振图谱及其 ^1H -NMR部分放大图谱的解析

附图3, PSME-30 ^1H -NMR图谱,解析如下:

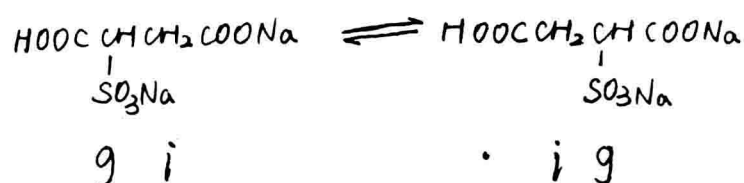
α 异构体:



β 异构体:



无锡轻工业学院研究生论文纸



Neodol 醇中约含有20%的支链伯醇, PSME-30水解后支链伯醇结构式:

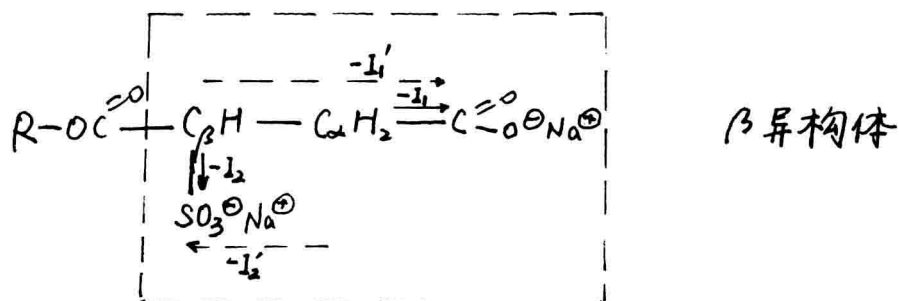
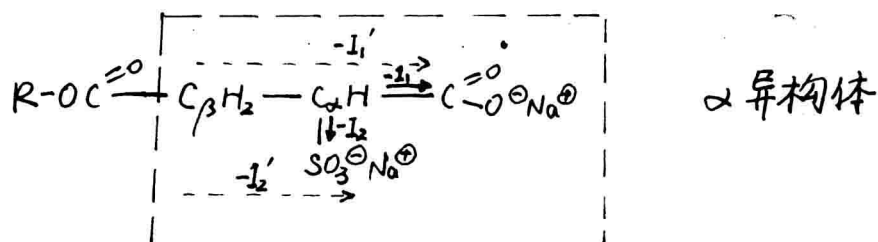
$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p \underset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{CH}}} (\text{CH}_2)_q \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} - \text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{n-1} \text{OH}$$

a b c b c d d d d

信号峰	化学位移 (δ : ppm)	碎片结构
a	0.90	$-\text{CH}_3$
b	1.30	$-(\text{CH}_2)_n-$
c	1.60	$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-$
d	3.60, 3.70, 3.80	$-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-$
e	4.25	$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-$
f	3.02, 3.14	$-\text{CH}_2-\overset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{COONa} \quad (\alpha \text{位})$
g	4.08	$-\overset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\underset{ }{\text{C}}}}-\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COONa} \quad (\alpha \text{位})$
h	4.00	$-\text{CH}-\overset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{COONa} \quad (\beta \text{位})$
i	2.81, 2.93	$-\overset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{ }{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{COONa} \quad (\beta \text{位})$
j	3.50	$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{OH} \quad (\text{水解产物})$
k	4.80	水峰

无锡轻工业学院研究生论文纸

化学位移与化学环境密切相关。如示意图所示:



由于 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ 的吸电子效应 (-1) 小于 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O^-Na^+$ [10], 以 $R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ 为基准,

设:

$-I_1$ ——— $-C \equiv O \overset{+}{O} Na^+$ 对相邻碳(C₂)的吸电子效应

$-1'$ ——— $-(\text{O}^\ominus \text{Na}^\oplus)$ 对相隔碳(C_3)的吸电子效应

$-I_2$ ——— $-\text{SO}_3^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ 对相连碳的吸电子效应

$-I_2'$ ——— $-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$ 对相隔碳(亚甲基)的吸电子效应

对于示意图中次亚甲基(-CH),其所受吸电子效应情况为

异构体: $\sum I_{\text{ach}} = -(I_1 + I_2)$

β 异构体: $\Sigma -I_{\beta}CH = -(I_1' + I_2)$

$$\therefore -I_1' > -I_1, \quad \therefore \Sigma -I_{\alpha CH} < \Sigma -I_{\beta CH}.$$

即 α 异构体:次亚甲基所受的吸电子效应大于 β 异构体:次亚甲基所受的吸电子效应,故 α 异构体中次亚甲基的屏蔽常数 σ_{CH} 与 β 异

无锡轻工业学院研究生论文纸

构体中次亚甲基的屏蔽常数 σ_{CH} 相比, $\sigma_{CH} < \sigma_{\beta CH}$. 所以 α 异构体中次亚甲基化学位移较之 β 异构体的向低场移动。

对于示意图中亚甲基($-CH_2$), 其所受吸电子效应情况为:

$$\alpha \text{ 异构体: } \Sigma -I_{\alpha CH_2} = - (I_1' + I_2')$$

β 异构体: $\Sigma -I_{\beta CH_2} = - |I_2' - I_1|$ 。 I_2' 与 I_1 基本上相近, 参照次亚甲基分析知: $\Sigma -I_{\alpha CH_2} < \Sigma -I_{\beta CH_2}$, 则 $\sigma_{CH_2} > \sigma_{\beta CH_2}$, 所以 α 异构体中亚甲基化学位移较之 β 异构体的在低场。

根据PSME-30的 1H - 1H COSY谱(附图7)可知, f-H与g-H, h-H与i-H, e-H与d-H, j-H与d-H间存在偶合关系, 说明对PSME-30结构解析的可靠性, 以及对h-H, g-H, f-H, i-H 4峰作为 α 、 β 异构体分析的准确性。

由以上分析及参考文献^[3]可知, 在部分放大图中, α 位中的琥珀酸酯部分上的亚甲基f-H化学位移为3.02 ppm (dd, $J=4.1, 16.5$ Hz)和3.14 ppm (dd, $J=9.9, 16.5$ Hz); β 位中的琥珀酸酯部分上的亚甲基i-H化学位移为2.81 ppm (dd, $J=4.1, 16.5$ Hz)和2.93 ppm (dd, $J=10.5, 16.5$ Hz)。 α 位中与 $-SO_3Na$ 相连次甲基上的g-H化学位移为4.08 ppm, 从 1H -NMR上看不出峰的裂分, 但从二位相关谱(1H - 1H COSY谱)上可看到g-H与f-H的偶合关系及裂分情况; β 位中与 $-SO_3Na$ 相连的次甲基上的h-H化学位移为4.00 ppm (dd, $J=4.1, 10.5$ Hz)。

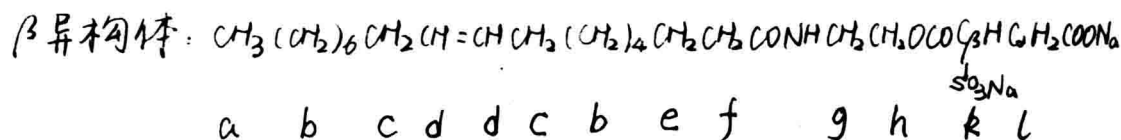
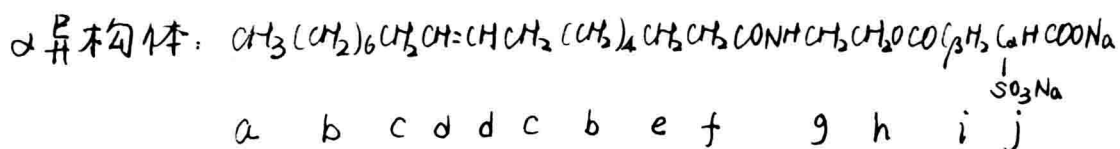
酯键由于水解, 化学位移3.50 ppm处出现j-H 4峰(三重峰)为水

无锡轻工业学院研究生论文纸

解产物脂肪醇聚氧乙烯醚与-OH相邻亚甲基上质子特征峰。水解的另-产物磺基琥珀酸钠盐($\text{HOOC}\overset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{COONa}$)中,与 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 相连的次甲基上质子峰化学位移与 α 异构体 g -H的化学位移相同,相邻的亚甲基上质子峰化学位移与 β 异构体上的 i -H峰化学位移相同。所以,在放大积分图中(附图4),2.81ppm和2.93ppm处质子峰积分包括了 β 异构体的 i -H峰和 α 异构体水解部分的 i -H峰;3.02ppm和3.14ppm处峰的积分包括了 α 异构体未水解部分的 f -H峰;4.00ppm处是 β 异构体未水解部分的 h -H峰;4.08ppm峰为 α 异构体的 g -H峰加上 β 异构体水解部分的 g -H峰。若不发生水解, α 、 β 异构体中 i -H与 f -H及 g -H与 h -H峰面积比应相等,但由于水解的产生,致使它们峰面积之比有较大差异。据此,考虑水解因素,按照以上分析进行有关的数据处理(附录-)。由于 ^1H -NMR谱中水峰面积很大,对结果有一定的影响,故进行了水峰压抑处理,把水峰压抑前后所计算的数据进行平均,得PSME-30异构体中 $\alpha:\beta = 85.8:14.2$ 。

3.2.2 DOMS核磁共振图谱及其 ^1H -NMR部分放大图谱解析

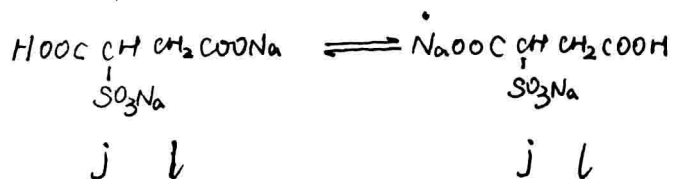
附图8. DOMS ^1H -NMR图谱,解析如下:



无锡轻工业学院研究生论文纸

水解产物: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

a b c d d c b e f M n



信号峰	化学位移 (δ : ppm)	碎片结构
a	0.85	$-\text{CH}_3$
b	1.28	$-\overset{ }{\text{C}}-(\text{CH}_2)_m-\overset{ }{\text{C}}-$
c	2.0	$-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-$
d	5.35	$-\overset{ }{\text{C}}=\overset{ }{\text{C}}-$ H H
e	1.58	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\text{CON}^-$
f	2.24	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CON}^-$
g	3.45	$-\text{CON}^--\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-$
h	4.15	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OCO}-$
i	2.96, 3.08	$-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\text{COONa} (\alpha\text{位})$ SO ₃ Na
j	4.04	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{COONa} (\alpha\text{位})$
k	3.94	$-\text{CH}-\overset{ }{\text{C}}-\text{COONa} (\beta\text{位})$ SO ₃ Na
l	2.72, 2.84	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{COONa} (\beta\text{位})$ SO ₃ Na
m	3.32	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
n	3.62	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\text{OH}$
o	4.80	水峰

无锡轻工业学院研究生论文纸

与 PSME-30 相类似, DOMS 异构体中 α 异构体琥珀酸酯部分亚甲基和次亚甲基分别与 β 异构体的相比较,均在低场.原因分析同 PSME-30 分析。

由 DOMS $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱 (附图 12) 知: α -H 与 b -H, f -H 与 k -H, i -H 与 j -H, g -H 与 h -H, d -H 与 e -H 以及水解产物中 m -H 与 n -H 间存在着偶合关系,证实了 DOMS 结构解析的可靠性。在放大图谱 (附图 10, 11) 可知 DOMS α 位中磺基琥珀酸酯部分的亚甲基上的 i -H 化学位移为 2.96 ppm (dd, $J=3.5, 16.7$ Hz) 和 3.08 ppm (dd, $J=10.5, 16.7$ Hz); β 位中, f -H 的化学位移为 2.72 ppm (dd, $J=4.1, 16.2$ Hz) 和 2.84 ppm (dd, $J=10.8, 16.2$ Hz)。 α 位中 j -H 化学位移为 4.05 ppm, 虽其从 ^1H -NMR 上看不出峰的裂分,但从二倍谱图 (附图 12) 上可看出 j -H 与 i -H 的偶合关系及裂分情况, β 位中 k -H 化学位移为 3.94 ppm (dd, $J=4.1, 10.8$ Hz)。

由于 DOMS 中酯键的水解,在 3.32 ppm 与 3.62 ppm 出现水解产物油酸单乙醇酰胺中的 m -H 与 n -H 峰,它们存在偶合关系,分别为三重峰,另一水解产物磺基琥珀酸钠盐 ($\text{HOOC}-\underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$) 中与 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 相连的次甲基上质子峰化学位移与 α 异构体上的 j -H 峰相同,亚甲基上的质子峰与 β 异构体上的 f -H 峰相同,因此,部分积分图中 2.72 ppm 和 2.84 ppm 的峰面积积分包括了 β 异构体中的 f -H 峰和 α 异构体水解部分的 i -H 峰; 2.96 ppm 和 3.18 ppm 的峰面积积分为未水解 α 异构体部分的 j -H, 3.94 ppm 峰面积积分为未水解部分的