

# 丁二酸单十八酯的合成研究<sup>\*</sup>

周 颢<sup>1</sup>, 祝亚非<sup>2</sup>, 许家瑞<sup>1</sup>

(1. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料  
与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;  
2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 以环己烷为惰性溶剂, 吡啶为催化剂, 采用均相法合成了丁二酸单十八酯, 通过对反应介质、反应条件的选择和用红外、核磁等对终产物的分析表明, 酯化反应按所设计的路线进行。该法具有操作简便, 反应条件温和, 所用的溶剂介质和催化剂可以循环使用, 单酯化产物纯度高等优点, 具有一定的工业应用价值。

**关键词:** 丁二酸单十八酯; 丁二酸酐; 酯化反应

**中图分类号:** O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 03-0025-03

丁二酸酯类化合物是有机合成和药物合成的重要中间体, 国内外对丁二酸酯化产品的应用研究比较多<sup>[1-3]</sup>。在塑料加工助剂和改性剂的合成制备方面, 丁二酸酯类中间体也有广泛的应用。在开展可择优向制品表面扩散迁移的塑料改性剂的研究中, 设计了一类新型的两亲性的改性剂——丁二酸单十八酯, 具有改善聚烯烃塑料表面极性的功能。然而, 丁二酸酐与高碳醇的反应, 尚少见有文献报道。

为此, 本研究以环己烷为惰性溶剂, 吡啶为催化剂, 采用均相法合成了丁二酸单十八酯, 该合成路线的反应过程易于控制, 反应条件较为温和, 所用的溶剂介质和催化剂可以循环使用, 单酯化产物纯度高, 具有一定的工业应用价值, 同时也为其他二元酸单酯的合成提供了有益的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

丁二酸酐, 分析纯, 广东汕头新宇化工厂; 十八醇, 化学纯, 广东汕头新宇化工厂; 吡啶, 分析纯, 广州化学试剂厂; 环己烷, 分析纯, 广州化学试剂厂。

### 1.2 实验操作

在装有温度计、回流冷凝管、恒压漏斗的 250 mL 三口瓶中, 加入环己烷 100 mL、丁二酸酐 5.0 g (0.05 mol) 和吡啶 0.15 mL, 混合均匀后加热至微

沸 (约 75 °C); 另将 13.5 g (0.05 mol) 十八醇溶解于 50 mL 环己烷中, 缓慢滴入。滴入十八醇溶液时, 三口瓶中的反应液温度会有下降, 可通过控制滴加速度, 使反应液温度保持在 65 °C 以上。待十八醇环己烷溶液滴完且反应液温重新升至 75 °C 后, 回流反应 15 h。停止反应, 将反应液冷却至室温, 固体析出完毕后倾出液体。所得固体加入乙醚/二硫化碳混和溶剂 (体积比 2:1), 于 40 °C 水浴加热, 搅拌片刻后, 过滤, 滤液冷却至 0 °C, 析出白色片状晶体, 即为目标产物丁二酸单十八酯。产品经分离、干燥后称量, 计算其收率, 测定其熔点和纯度。

### 1.3 分析测试

**红外光谱分析:** Nicolet 210 型红外光谱分析仪, 测量范围为 500 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>。溴化钾压片法制样。

**<sup>1</sup>H NMR 测试:** 用 Varian FT-NMR (INOVA-500) 核磁共振仪, 共振频率为 500 MHz, TMS 为内标, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂。产物中的单酯纯度可由 <sup>1</sup>H NMR 测试结果计算 (见 2.3 节)。

**熔点测试:** 用 TA Instruments DSC 2910 差示扫描量热仪, N<sub>2</sub> 气氛 (30 mL/min), 升降温速率为 10 °C/min, 记录降温 and 第 2 次升温时的曲线。

**单酯化产物含量测定:** 由产物的 <sup>1</sup>H NMR 谱, 计算丁二酸的 2 个亚甲基 (δ 2.6 和 δ 2.7) 积分的比值, 即可算出其单酯产物的含量。

\* 收稿日期: 2003-03-24

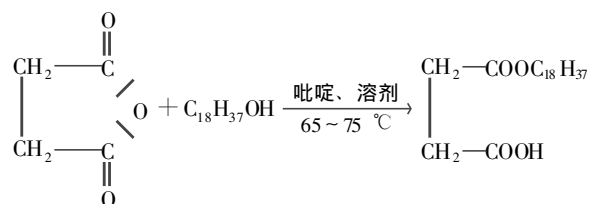
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50273048); 教育部博士点专项科研基金资助项目 (20010558002); 广东省自然科学基金资助项目 (990271)

作者简介: 周颢 (1971 年生), 女, 博士研究生; 通讯联系人: 许家瑞; E-mail: cesxjr@zsu.edu.cn

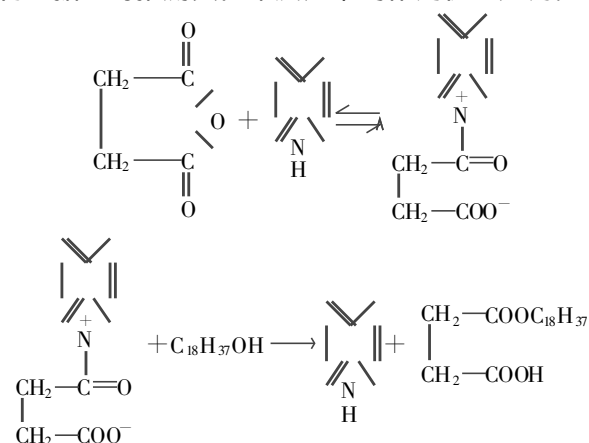
## 2 结果与讨论

### 2.1 反应原理和路线

由于丁二酸酐与高碳醇的合成反应尚未能从文献找到具体的报道, 经实验条件摸索并参考相关的反应, 提出下列反应路线和基本条件:



吡啶是羧酸酐醇解反应常用的催化剂<sup>[4]</sup>, 其催化作用一般认为是能与酸酐形成中间活性化合物。据此可推测其在本反应中的作用机理应为:



### 2.2 反应条件的优化及其对反应结果的影响

**2.2.1 溶剂介质的选择** 丁二酸酐易溶于四氢呋喃、乙二醇单甲醚、二氧六环和丙酮等有机溶剂, 但同时也会与这些溶剂发生酯化或羟醛缩合等反应, 因此不宜用作丁二酸酐与十八醇的反应介质。丁二酸酐在苯、正己烷、环己烷中的溶解度相近, 在室温下溶解度很小, 加热时增大。从溶剂的毒性及成本等角度考虑, 选择环己烷作为反应介质较为合适。

**2.2.2 反应温度的影响** 一般认为, 丁二酸酐的单酯化反应属于自发反应。但在实验中发现, 丁二酸酐与十八醇在室温下搅拌 24 h, 几乎无反应迹象。酸酐与醇的体积比为 1:1, 反应时间 15 h, 催化剂  $w=4\%$ , 反应温度为 60, 70, 80  $^\circ\text{C}$  时, 产品总收率分别为 22.7%, 57.6%, 78.5%, 单酯化产物的产率分别为 22.6%, 57.2%, 78.0%。同时, 可见加热温度低于 40  $^\circ\text{C}$  时, 反应速度也很慢, 这可能与高碳醇的脂肪碳链较长、其羟基与丁二酸酐的反应活性较低有关。温度再升高则可见酯化反应明显加快, 产品收率亦随之提高; 但温度过高又易加速

单酯化产物进一步转化为二酯化物。为了提高单酯的产率, 反应需控制在一定的温度范围之内进行。从实验结果看, 反应温度超过 70  $^\circ\text{C}$  后, 所得到的产物的单酯化产物纯度开始降低。故将反应温度控制在 70  $^\circ\text{C}$  左右为宜。

**2.2.3 反应时间的影响** 当酸酐与醇的体积比为 1:1, 反应温度 70  $^\circ\text{C}$ , 催化剂  $w=4\%$ , 反应时间为 2, 5, 10, 15, 20 h, 产品收率分别为 0%, 23.2%, 49.7%, 57.6%, 59.7%。可见, 随着反应时间的延长, 可以看到产品的收率是明显增加的。但反应时间达到 15 h 后, 产率不再随反应时间的延长而明显增加。故选择反应 20 h 作为该酯化反应的合适反应时间。

**2.2.4 催化剂的影响** 当酸酐与醇的体积比为 1:1, 反应时间 15 h, 反应温度 70  $^\circ\text{C}$ , 催化剂的  $w$  为 4%, 8%, 20% 时, 产品收率分别为 57.6%, 62.9%, 73.4%。可见, 吡啶是羧酸酐醇解反应常用的催化剂, 其催化作用一般认为是能与酸酐形成中间活性化合物。实验结果表明, 吡啶的加入确可显著加快反应到达平衡的时间, 但是其用量过多, 并不会对产率有显著的提高, 还会对环境造成污染。且当催化剂用量达到丁二酸酐加入量的 20% 时, 所产物的单酯化产物纯度反而比用量为 4% 时要低。故合成时应尽量采用较低的催化剂用量。

### 2.3 产物表征

**2.3.1 红外光谱** 采用 FT-IR 对丁二酸单十八酯产物的分子结构进行定性表征。由红外光谱分析 (图 1) 可以看出, 在 1693  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的羧基特征吸收峰, 1728  $\text{cm}^{-1}$  处有酯基特征吸收峰, 1179  $\text{cm}^{-1}$  有 C—O 的振动吸收峰。这些都表明产物为丁二酸单十八酯。

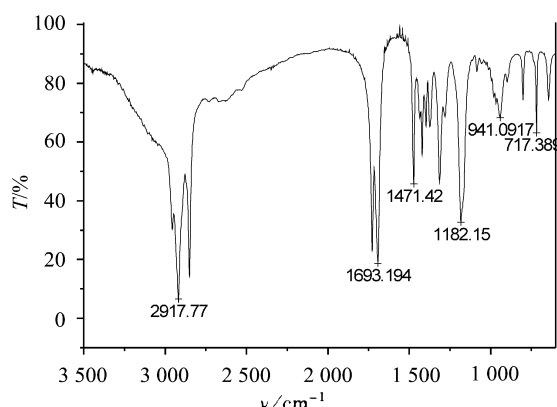


图 1 丁二酸单十八酯的 FTIR 谱图

Fig 1 FTIR spectrum of the resultant mono-octadecyl succinate

**2.3.2  $^1\text{H}$  NMR 表征** 采用  $^1\text{H}$  NMR 对所得产物的化学结构进行表征, 得到的  $^1\text{H}$  NMR 谱如图 2 所示。

产物丁二酸单十八酯的结构式为:



式中标出的各个氢原子的化学位移分别为: a, 0.9; b, 1.3; c, 1.6; d, 4.1; e, 2.6; f, 2.7。由反应式1可知, 产物中十八醇甲基质子( $\delta$ 0.9)数单酯化物为3, 双酯化物为6, 而丁二酸的亚甲基质子( $\delta$ 2.6+2.7)数为4。从所得产物 $^1\text{H}$  NMR谱图中各特征质子的积分值可知, 十八醇甲基质子约为3, 丁二酸的亚甲基质子约为4, 故产物应以单酯化物为主, 其纯度也可由不同反应产物所测得的相应积分值计算。

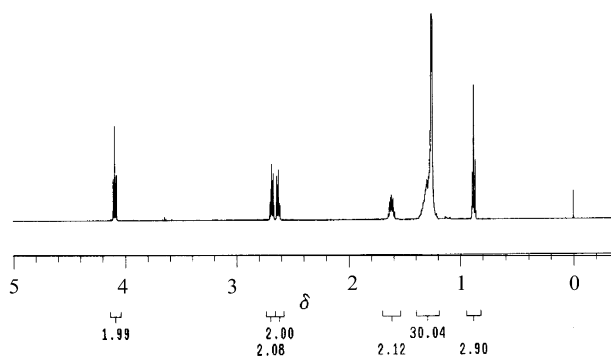


图2 丁二酸单十八酯的 $^1\text{H}$  NMR谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of monooctadecyl succinate

### 3 结 论

以环己烷为介质溶剂, 吡啶为催化剂, 采用均相法合成了丁二酸单十八酯, 并对该合成方法的反应条件进行优化选择。以丁二酸酐和十八醇为原料制备丁二酸单十八酯时, 二者投料的体积比为1:1, 反应温度为70~75℃, 反应时间为20h, 催化剂用量为4%时, 产率可达59.7%, 其单酯化产物的纯度可达99.4%, 产物熔点为71~72℃。该合成方法具有操作简便, 反应条件温和, 溶剂和催化剂可以循环使用, 单酯化产物纯度高等优点。这种合成方法还可以推广到其他类似的单酯的合成中, 具有一定的工业应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 胡合贵, 戚国荣, 李新华, 等. 马来酸酐与十八醇酯化反应研究[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(5): 466.
- [2] 刘 正, 朱晓滨, 朱晓玲, 等. 丁二酸单乙酯酰氯合成工艺[J]. 江苏化工, 1998, 26(6): 22.
- [3] 兰翠玲, 蒙衍强, 赵临远. 新方法合成丁二酸单甲酯的研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2000, 18(1): 66.
- [4] 张铸勇. 精细有机合成单元反应[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1990: 417.

## Studies on Synthesis of Monooctadecyl Succinate

ZHOU Xie<sup>1</sup>, ZHU Ya-fei<sup>2</sup>, XU Jia-nui<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering //

Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** A synthetic method of preparing monooctadecyl succinate was exploited using succinic anhydride and octadecanol as raw materials and hexamethylene as the reaction medium. The effects of medium, reaction temperature and time, and catalyst concentration on the esterification reaction are investigated and discussed. The synthetic method was easy to operate and highly productive, and had prospects of industrial applications.

**Key words:** monooctadecyl succinate; esterification; succinic anhydride