

# 长链不饱和脂肪酸甲酯臭氧氧化反应速率常数的测定\*

## Measurement of Reaction Rate Constants in the Reaction of Ozone with Monounsaturated Fatty Acid Methyl Esters

杜 琨,刘雄民\*\*,李伟光,周永红,李飘英

Du Kun,Liu Xiongmin\*\*,Li Weiguang,Zhou Yonghong,Li Piaoying

(广西大学化学化工学院,广西南宁 530004)

(Coll. of Chem. and Chemical Engi.,Guangxi Univ.,Nanning,Guangxi, 530004,China)

**摘要:**用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)跟踪测定苯乙烯和 $\beta$ -蒎烯与长链不饱和脂肪酸甲酯混合物的臭氧反应过程,根据竞争反应动力学方法计算了二十四碳烯-15-烯酸甲酯(TAE),二十二碳-13-烯酸甲酯(DAE)和十八碳-9-烯酸甲酯(OAE)的速率常数。结果表明,3种长链脂肪酸甲酯的反应速度快于苯乙烯和 $\beta$ -蒎烯,TAE,DAE和OAE以苯乙烯为参比物在乙酸丁酯中的速率常数分别为 $2.082 \times 10^7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $2.143 \times 10^7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.229 \times 10^7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

**关键词:**不饱和脂肪酸 臭氧氧化反应 动力学

中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2005)03-0141-03

**Abstract:** Ozonization process of monounsaturated fatty acid methyl esters with ozone has been measured by GC-MS. The rate constants of ozonization have been calculated by competitive reaction kinetics. The results show that rate constants of 15c-tetracosenoic acid methyl ester (TAE), 13c-docosenoic acid methyl ester (DAE) and 9c-octadecenoic acid methyl ester (OAE) are  $2.082 \times 10^7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $2.143 \times 10^7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $2.229 \times 10^7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  in n-butyl acetate solution at  $(296 \pm 2)\text{K}$ , respectively.

**Key words:** monounsaturated fatty acid methyl ester, ozonization, kinetics

蒜头果 (*Malaria oleifera* Chum et S. K Lee) 是广西特产的植物资源,其油脂主要成分是二十四碳-15-烯酸(TA),二十二碳-13-烯酸(DA)和十八碳-9-烯酸(OA)<sup>[1]</sup>。TA经臭氧氧化反应、还原反应和环化反应制得麝香类香料环十五内酯<sup>[2]</sup>,其中臭氧氧化反应是关键反应之一。文献[3~5]报道了烯烃的臭氧氧化反应动力学研究,但十八碳以上的长链烯烃及其衍生物的臭氧氧化反应速率常数尚未见文献报道,这影响了蒜头果油的臭氧氧化深加工应用。烯烃的臭氧氧化反应动力学常数测定有多种测定方法,其中动力

学竞争法是重要的方法之一<sup>[6,7]</sup>。

本文用蒜头果油制备不饱和脂肪酸甲酯,以苯乙烯和 $\beta$ -蒎烯为竞争参比物,用气相色谱-质谱联用仪测定脂肪酸甲酯与参比物的浓度变化,根据竞争反应动力学方法计算长链脂肪酸甲酯中的二十四碳-15-烯酸甲酯(TAE),二十二碳-13-烯酸甲酯(DAE)和十八碳-9-烯酸甲酯(OAE)臭氧氧化反应速率常数,为研究长链脂肪酸甲酯的臭氧氧化反应机理和选择性反应以及了解反应传质过程提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和反应物分析

臭氧反应发生器是湖南长沙远超设备有限公司生产的YC-YGC0010型高频臭氧机,最大臭氧量10g/h。反应物分析用日本岛津GC-MS/QP5050A型气相色谱-质谱联用仪。

收稿日期:2003-12-30

修回日期:2005-03-15

作者简介:杜 琨(1973-),女,湖北人,硕士研究生,主要从事香料化学研究。

\* 广西自然科学基金(0135013)资助项目;教育部科学技术研究重点项目(204110)。

\*\* 通讯联系人。

气相色谱条件:DB-1 弹性石英毛细管柱, 30mm×0.25mm×0.25 $\mu$ m,载气为高纯氦气,柱前压 47kPa,分流比 1:50,初始温度 75 C(1min),按升温速率 4 C/min 升至 180 C,然后以 6 C/min 升至 280 C,保持 5min。质谱条件:电子电离离子源,电子能量 70eV,电子倍增器 1.5kV,质量扫描范围 33~500,进样量 0.5 $\mu$ m。全扫描方式。

## 1.2 实验试剂

脂肪酸甲酯(自制); $\beta$ -蒎烯,上海香料厂生产,工业品,含量 $\geq$ 97%;苯乙烯,广西西陇化工厂生产,分析纯,含量 $\geq$ 95%;乙酸丁酯,上海化学试剂有限公司生产,分析纯,含量 $\geq$ 95%;氧气,南宁化工股份有限公司生产,氧含量 $\geq$ 99.5%。

## 1.3 实验原理及方法

脂肪酸甲酯(X)和苯乙烯(P)与臭氧的竞争反应表示如下:



则反应速率表达式分别为:

$$r_X = -dC_X/dt = k_X C_X C_{O_3}, r_P = -dC_P/dt = k_P C_P C_{O_3},$$

$$K = k_X/k_P = \ln(C_{X_0}/C_X)/\ln(C_{P_0}/C_P), \quad (3)$$

式中, $C_{X_0}$ 和 $C_{P_0}$ 分别为脂肪酸甲酯和苯乙烯的初始浓度。通过测定 X 和 P, 根据式(3)求得 K 值,如果  $k_P$  已知,则能求出脂肪酸甲酯的速率常数  $k_X$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 竞争反应参比物的选择

当温度为 298K 时,烯烃 R-CH=CH<sub>2</sub> 臭氧化反应速率常数如表 1 所示。

表 1 烯烃臭氧化反应速率常数

烯烃	$k_{298}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
乙烯(H)	$1.00 \times 10^6$
丙烯(CH <sub>3</sub> )	$5.79 \times 10^6$
丁烯-1(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	$6.18 \times 10^6$
戊烯-1(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	$6.44 \times 10^6$
己烯-1(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	$6.68 \times 10^6$
庚烯-1(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	$1.04 \times 10^7$
苯乙烯(Ph)	$1.30 \times 10^7$

从表 1 看出,臭氧化反应的速率常数随直链烯烃碳链增长而增大,当增长到一定程度后,亚甲基数目影响较小,苯乙烯的速率常数为  $1.30 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,估计长链脂肪酸甲酯的臭氧化反应速

率常数与苯乙烯相差不大。另外臭氧反应是连续通入臭氧气体,若选择挥发性大的烯烃作为参比物,反应物的挥发将带来较大的误差。因此,本实验选择苯乙烯作为臭氧化竞争反应的参比物。

### 2.2 长链脂肪酸甲酯与苯乙烯的臭氧化竞争反应

取一定量的脂肪酸甲酯与苯乙烯按等摩尔比混合后溶于乙酸丁酯溶剂,均匀后在 298K 的温度下通入臭氧进行臭氧化反应,每隔一定时间取 1.5ml 反应液进行分析的实验结果如表 2 所示。

表 2 苯乙烯、TAE、DAE 和 OAE 的浓度随臭氧化反应时间的变化

时间(min)	浓度(mol/L)				$K_T$	$K_D$	$K_O$
	苯乙烯	TAE	DAE	OAE			
0	0.2122	0.1511	0.0649	0.1208			
15	0.1946	0.1357	0.0582	0.1069	1.238	1.245	1.409
30	0.1761	0.1169	0.0509	0.0919	1.372	1.294	1.462
45	0.1455	0.0796	0.0338	0.0624	1.476	1.532	1.595
60	0.1298	0.0621	0.0254	0.0475	1.699	1.725	1.749
105	0.0923	0.0237	0.0084	0.0169	2.224	2.450	2.363
平均					1.602	1.649	1.715

$$K_T = k_T/k_P, K_D = k_D/k_P, K_O = k_O/k_P$$

当  $k_P = 1.30 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  时,由式(3)计算得出 TAE、DAE、OAE 的速率常数分别为:  $2.082 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $2.143 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $2.229 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 2.3 $\beta$ -蒎烯作为参比物的臭氧化竞争反应

选择  $\beta$ -蒎烯作另一底物作为参比,以证明用上述方法求得的 TAE、DAE、OAE 的速率常数的可靠性。已知  $\beta$ -蒎烯在 296K 时的速率常数值为  $k_\beta = 1.27 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6],按上述同样方法进行实验的结果如表 3 所示。

表 3  $\beta$ -蒎烯、TAE、DAE 和 OAE 的浓度随臭氧化反应时间的变化

时间(min)	浓度(mol/L)				$K_T$	$K_D$	$K_O$
	$\beta$ -蒎烯	TAE	DAE	OAE			
0	0.2197	0.1544	0.0622	0.1237			
30	0.1766	0.1162	0.0493	0.0828	1.018	0.830	1.028
45	0.1566	0.0971	0.0400	0.0767	1.352	1.299	1.412
60	0.1491	0.0742	0.0296	0.0576	1.890	1.907	1.969
75	0.1482	0.0484	0.0183	0.0371	2.941	3.101	3.053
平均					1.800	1.784	1.866

$$K_T = k_T/k_\beta, K_D = k_D/k_\beta, K_O = k_O/k_\beta$$

利用表 3 的  $K_T$ 、 $K_D$ 、 $K_O$  平均值参照式(3)求得 TAE、DAE 和 OAE 的臭氧化反应速率常数分别为:  $2.286 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $2.266 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $2.360 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。本结果与用苯乙烯作为参比物得出的结果十分接近。

表 3 中的  $K_T$ 、 $K_D$ 、 $K_O$  值随着时间延长而增大是由于  $\beta$ -蒎烯的挥发度较大,部分  $\beta$ -蒎烯被气体带走使浓度减少所致。

### 3 结论

用  $\beta$ -蒎烯作为参比物和用苯乙烯作为参比物得出的结果十分接近,表明在采用臭氧化竞争法测定单不饱和长链脂肪酸甲酯时,只要竞争参比物选择恰当,其反应速率常数值是可靠的。本实验中,长链脂肪酸甲酯中的 TAE, DAE 和 OAE 以苯乙烯为参比物在乙酸丁酯中的速率常数分别为  $2.082 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $2.143 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $2.229 \times 10^7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 周永红,李伟光,刘雄民.气相色谱——质谱法测定蒜头果油中的脂肪酸[J].色谱,2001,19(2):147.

[2] 郭茂道,陈煜明,毕明珠.一种合成环十五内酯的简易方法[J].化学学报,1987,45:1217.  
 [3] Finlayson B J, Pitts J N, Atkinson R. Low-pressure gas-phase ozone-olefin reaction[J]. J Am Chem Soc, 1974, 96:5356.  
 [4] Atkinson R, Baulch D L. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry [J]. J Phys Chem Ref Data, 1989, 18:881.  
 [5] Atkinson R, Aschmann S. Rate constants for the gas-phase reaction of  $\text{O}_3$  with selected organics [J]. Int J Chem Kinet, 1982, 14:13.  
 [6] 刘雄民,梁红军,李飘英.松节油及其  $\alpha$ -蒎烯和  $\beta$ -蒎烯的臭氧化反应[J].应用化学,2002,19(7):711.  
 [7] 刘雄民,梁红军,李飘英.三种萜烯臭氧化反应的研究[J].化学世界,2002,(7):349.

(责任编辑:韦廷宗 邓大玉)

(上接第 140 页)

即满足引理 4 的条件(III).综上所述,由引理 4 知系统(1)\* 在  $S^*$  中有一个一致渐近稳定的概周期解  $y^*(t)$ .特别地,若系统(1)\* 的右端关于  $t$  是  $\omega$ -周期的,则系统(1)\* 在  $S^*$  中存在一个  $\omega$ -周期解.

相应地,系统(1)在  $S$  中存在一个一致渐近稳定的概周期解  $y(t) = e^{y^*(t)}$ .若系统(1)的右端关于  $t$  是  $\omega$ -周期的,则系统(1)在  $S$  中存在一个  $\omega$ -周期解.由于定理 4 的条件蕴含定理 3 的条件,则由定理 3 可知: $y(t)$  还是全局渐近稳定的,从而也保证了系统(1)在  $S$  中的概周期解的唯一性<sup>[6~8]</sup>.

参考文献:

[1] 孟新柱,王学蕾.具有 Holling II 类功能反应且周期系数的非自治捕食扩散系统的持久与全局渐近稳定性[J].大学数学,2003,19(1):14-19.  
 [2] 罗桂烈.某类有放养的捕食链非自治系统的周期解[J].广西师范大学学报(自然科学版),2002,(2):39-

41.  
 [3] 熊友兵,王克.一类具时滞生态系统的概周期解[J].高校应用数学学报(A辑),2003,18(2):163-170.  
 [4] Barbal I. System deqation differentielle doscillation[J]. Rev Roumaine Math Pures Appl, 1959, (4):261-270.  
 [5] 杨帆,卜昭红,王克.食饵有补充具有第三类功能反应捕食系统的周期解与概周期解[J].东北师大学报(自然科学版),2001,33(4):1-7.  
 [6] 何崇佑.概周期解微分方程[M].北京:高等教育出版社,1992.55-63.  
 [7] Yuan Rong. Existence of almost periodic solution of functional differencial equations[J]. Ann of Diff Eqs, 1991, 7(2):234-242.  
 [8] 罗桂烈.具时滞的非自治扩散捕食系统的概周期解[J].生物数学学报,1998,(1):32-38.

(责任编辑:黎贞崇)