

微波辐射合成 L-乳酸铝研究*

徐 红,陈 新,苟 劲,何晓丽,陈春梅,杨淑琼,高 洁
(重庆师范大学 化学学院,重庆 400047)

摘 要 利用正交设计 $L_{25}(5^4)$ 安排实验,以 L-乳酸铝产率为考察指标,通过极差分析和方差分析优化微波辐射加热合成 L-乳酸铝制备工艺。极差分析结论得到以 L-乳酸、铝粉为原料,在自制催化剂存在下,合成 L-乳酸铝正交实验法优选的最佳反应条件是反应时间 12 h,微波功率 350 W, $\mu_{L-乳酸} = 0.05$, $n_{L-乳酸} : n_{铝} = 2.935$ 。方差分析确定了时间 A、微波功率 B、乳酸浓度 C、乳酸/铝摩尔数比 D 4 个因素对产率影响显著性的相对大小顺序是 $A > C > D > B$, 时间是显著影响因素。在优选的条件下合成了 L-乳酸铝,产率达 77.0%,对合成产品进行了红外光谱、纯度、熔点、旋光度、溶解度测试。相同条件下的对照实验结果表明,微波辐射加热反应产率是传统加热方法的 5 倍。

关键词 L-乳酸铝;微波辐射;正交实验

中图分类号:TQ261

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2008)01-0067-03

乳酸铝分子 $[CH_3CH(OH)COO]_3Al$, 相对分子质量 294.20, 是一种在医药、日化以及工业生产等诸多领域中具有广泛应用的试剂及原料^[1-7]。尽管曾有文献^[8-10]报道乳酸铝的合成研究,但其均采用传统加热方法。与传统加热方法相比,微波加热具有加热速度快、热效率高、节约能源、洁净、操作简单等优点,是一项新兴的有机化学合成技术。鉴于此,拟试验在微波辐射加热条件下能否合成 L-乳酸铝,以期通过使用微波辐射加热代替乳酸铝制备方法中的传统加热方法,完善乳酸铝的合成技术。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

L-乳酸(郑州天润乳酸有限公司); $w_{L-乳酸} > 0.80$; $w_{重金属} < 0.1 \times 10^{-4}$; 铝粉(中国医药集团上海化学试剂公司); $w_{Al} \geq 0.990$ (100 ~ 200 目); 催化剂(自制) $w \geq 0.98$ 。

NJL07-3 型微波炉(南京杰全微波设备有限公司); FA 2004A 型电子天平(上海精天电子仪器有限公司); SHB-1 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司); ZFQ 85A 型旋转蒸发器(上海医械专机厂); 电子鼓风干燥箱(重庆银河试验仪器有

限公司); 傅立叶-360 红外光谱仪(Nicolet 公司); RY-1 型熔点仪(天津市分析仪器厂); WZZ-2B 型自动旋光仪(上海精密科学仪器有限公司); 圆底烧瓶,球形冷凝管,酸式滴定管,容量瓶等。

1.2 基本原理

合成乳酸铝化学反应式 $2Al + 6CH_3CH(OH) \cdot COOH \xrightarrow{\text{催化剂}} 2Al[CH_3CH(OH)COO]_3 + 3H_2 \uparrow$, 这是一个 L- α -羟基丙酸与金属铝粉的反应。微波辐射时,微波振动同反应体系中物质分子的偶极振动有相似的频率。在快速振动的微波磁场中,物质分子的偶极振动尽力同微波振动相匹配,而分子的偶极振动通常落后于微波磁场,这样物质分子吸收电磁能以数十亿次的高速振动产生热能,因此微波是从物质分子出发,对体系中物质加热的,为“内加热”。其优越性在于加热快,受热均匀,能显著提高有机反应的速度。微波作用于反应物后,加剧了分子间的运动,提高了分子的平均能量,即降低了反应的活化能,大大增加了反应物分子的碰撞频率,使反应可能迅速完成^[11-13]。催化剂提高了反应物活性,上述多重因素加快了 L-乳酸与铝的反应速率,使反

* 收稿日期 2007-08-27 修回日期 2007-10-29

资助项目:重庆师范大学重点项目(No.05XLZ001),重庆师范大学科研基金(No.06XLY016)

作者简介:徐红(1962-),女,四川乐山人,教授,研究方向为有机化学及化学发光。

应能顺利进行。

1.3 实验方法

L-乳酸铝的合成 将适量铝粉、L-乳酸水溶液和自制催化剂加入 500 mL 圆底烧瓶,开启微波炉,溶液回流至预定时间停止反应。

L-乳酸铝的分离纯化:反应液冷至室温,过滤,滤液减压旋转蒸发至 1/3 体积,抽滤,无水乙醇洗涤 3 次,120℃干燥 24 h,收集产品。

反应残余铝可回收使用,收集抽滤母液,蒸发至固体析出,抽滤,无水乙醇洗涤 3 次,120℃干燥 24 h,收集产品。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

探索实验结果分析表明,在微波辐射加热和催化剂存在条件下,影响反应的主要因素除了文献^[9-10]报道的时间、 $w_{\text{乳酸}}$ 、 $n_{\text{L-乳酸}}$ 、 $n_{\text{铝}}$ 外,微波功率也是影响反应的主要因素。采用 4 因素 5 水平进行正交实验,因素水平见表 1,正交实验方案及结果见表 2,正交实验结果分析见表 3。

表 1 正交实验的因素和水平

因素	A	B	C	D
1	5	250	0.05	2.935
2	8	300	0.10	3.025
3	9	350	0.15	3.240
4	10	400	0.20	3.505
5	12	450	0.25	4.403

表 3 计算了各因素 5 种水平下相应的平均产率 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 以及极差 R ,由极差的大小可说明时间因素对产率的影响最大,其他因素影响的程度按 $w_{\text{乳酸}}$ 、 $n_{\text{乳酸}}$ 、 $n_{\text{铝}}$ 、微波功率的顺序依次减小。最优的因水平组合为 $A_5B_3C_1D_1$ 。即反应时间 12 h,微波功率 350 W, $w_{\text{乳酸}} = 0.05$, $n_{\text{乳酸}} = 2.935$ 。为了进一步分析各因素的影响,计算了各个因素的平方和。平方和越大,因素越显著;平方和越小,因素越不显著。由表看出各个因素显著性的相对大小,即因素 A 时间对产率有极显著的影响,因素 C 乳酸浓度、因素 D 乳酸与铝物质的量比的影响显著,而微波功率影响不显著。对不显著的因素 B,今后在放大试验中可根据降低成本、操作方便等原则考虑选择其它水平,如 250 W。

表 2 正交实验方案

时间 /h	功率 /W	$w_{\text{乳酸}}$	$n_{\text{L-乳酸}}$: $n_{\text{铝}}$	L-乳酸铝产率 /%
5	250	5	2.935	46.40
5	300	10	3.025	42.97
5	350	15	3.240	42.87
5	400	20	3.505	41.29
5	450	25	4.403	36.54
8	250	10	3.240	58.43
8	300	15	3.505	61.42
8	350	20	4.403	62.00
8	400	25	2.935	55.21
8	450	5	3.025	62.42
9	250	15	4.403	64.83
9	300	20	2.935	64.06
9	350	25	3.025	60.06
9	400	5	3.240	66.27
9	450	10	3.505	64.41
10	250	20	3.025	65.81
10	300	25	3.240	64.29
10	350	5	3.505	68.27
10	400	10	4.403	69.70
10	450	15	2.935	69.01
12	250	25	3.505	68.86
12	300	5	4.403	75.42
12	350	10	2.935	76.86
12	400	15	3.025	76.57
12	450	20	3.240	74.93

表 3 正交实验结果极差和方差分析

项目	A/%	B/%	C/%	D/%
K_1	42.01	60.87	63.76	62.31
K_2	59.90	61.63	62.47	61.57
K_3	63.93	62.01	62.94	61.36
K_4	67.42	61.81	61.62	60.85
K_5	74.53	61.46	56.99	62.00
R	32.52	1.14	6.77	1.46
平方和	118.61	0.15	12.97	9.46

在最佳合成反应条件下,分别采用微波辐射加热方式与普通加热方式进行实验,结果表明,在其他条件相同的情况下微波辐射加热方式反应产率是普通加热方式产率的 5 倍。微波辐射加热方式可加快该反应的反应速率。在最佳合成条件下,进行批量实验,L-乳酸铝的产率在 76.91% ~ 76.96% 之间。

2.2 合成的 L-乳酸铝产品测定

测定 L-乳酸铝和从母液中回收的 L-乳酸铝的

红外光谱。图 1、2 在 3450 cm^{-1} 附近都可以找到羟基给出谱带,在 $1600、1400\text{ cm}^{-1}$ 附近,分别可找到羧酸根阴离子给出谱带;在 1050 cm^{-1} 附近仲醇 C-O 键吸收。比较图 1、2 可以发现二者为同一种物质。

纯度:采用络合滴定法分析合成的 L-乳酸铝以及从母液中回收 L-乳酸铝纯度,达到 100%。

熔点:测定 L-乳酸铝熔点,观察其在 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右炭化。

旋光度:测定 L-乳酸铝饱和溶液的比旋光度为 -3.63 。

溶解性:L-乳酸铝在常温或沸腾条件下,100 g 水中溶解 12 g 左右,溶液呈淡黄绿色透明状;而在其他溶剂中基本不溶解。

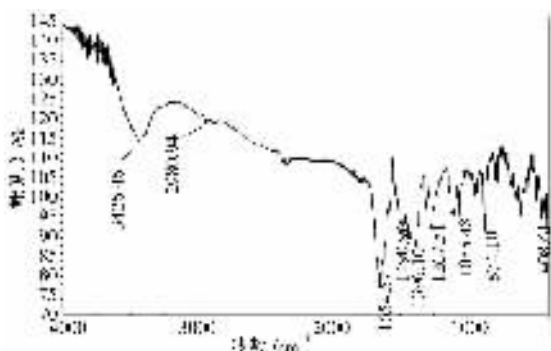


图 1 L-乳酸铝红外光谱

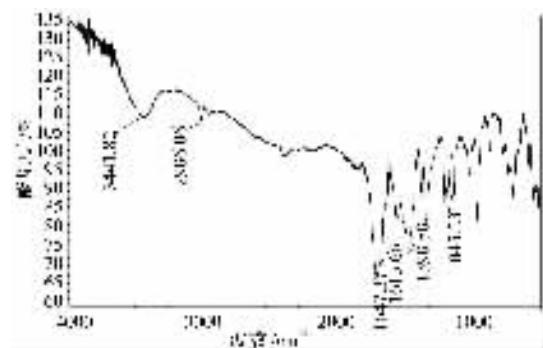


图 2 母液回收 L-乳酸铝红外光谱

3 结论

实验采用微波辐射加热方式,以 L-乳酸、铝粉为原料,在自制催化剂存在下,合成了 L-乳酸铝。正交实验法优选的最佳反应条件为反应时间 12 h,微波功率 350 W, $n_{\text{L-乳酸}} = 0.05$, $n_{\text{L-乳酸}} : n_{\text{铝}} = 2.935$,产率达 77.0%,纯度达 100%。稳定性试验和批量试验均表明在最佳反应条件下反应,L-乳酸

铝产率较高且稳定。对产品进行了部分测试。对照实验表明,微波辐射加热反应产率是传统加热方法产率的 5 倍,从一定程度上完善了乳酸铝的合成技术。

参考文献:

- [1] ZHANG L, DE ARAUJO C C, ECKERT H. Aluminum Lactate-an Attractive Precursor for Sol-gel Synthesis of Alumina-based Glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353(13-15):1255-1260.
- [2] MAHIEU S, MILLEN N, CONTITI M D C, et al. Urinary Concentrating Mechanism and Aquaporin-2 Abundance in Rats Chronically Treated with Aluminum Lactate[J]. Toxicology, 2006, 22(3):209-218.
- [3] 重庆师范大学.用于日化用品的纳米级脂质体乳酸铝添加剂[P].中国专利:CN1736361A 2006-02-22.
- [4] APELBLAT A, EMANUEL M, VAN KRIEKEN J, et al. Nanninga Solubilities and Vapour Pressures of Water over Saturated Solutions of Magnesium-l-lactate, Calcium-l-lactate, Zinc-l-lactate, Ferrous-l-lactate and Aluminum-l-lactate[J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 236(1-2):162-168.
- [5] ZHANG L, CHAN J C C, ECKERT H et al. Novel Sol-Gel Synthesis of Sodium Aluminophosphate Glass Based on Aluminum Lactate[J]. Chem Mater, 2003; 15(14):2702-2710.
- [6] 徐红,苟劲,陈新,等.乳酸铝在日用化工中的应用[J].日用化学工业 2001(5):64-65.
- [7] 徐红,苟劲,陈新,等.乳酸铝在工业中的应用研究[J].重庆师范学院学报(自然科学版) 2001, 18(4):87-91.
- [8] 苟劲.乳酸铝在医药中的应用研究[J].重庆工学院学报 2002(5):62-64.
- [9] 徐红,何泽超.乳酸铝的制备工艺研究[J].重庆师范学院学报(自然科学版),1999, 16(1):87-90.
- [10] 徐红,陈新.乳酸铝的合成工艺研究[J].重庆师范学院学报(自然科学版) 2002, 19(1):19-21.
- [11] 王静,姜凤超.微波有机合成反应的新进展[J].有机化学 2002 22(3):212-219.
- [12] 胡玉才,林洁,李敏,等.微波辐射对有机合成反应的促进作用[J].辐射研究与辐射工艺学报 2005, 23(3):129-134.
- [13] 腾业方.微波技术在化学领域中的应用及其机理探讨[J].广西轻工业 2007(5):36-37.

Study of the Synthesis of Aluminum L-lactate with Microwave Radiation Heating Method

XU Hong , CHEN Xin , GOU Jin , HE Xiao-li , CHEN Chun-mei , YANG Shu-qiong , GAO Jie

(College of Chemistry , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : Under microwave radiation and catalyst , aluminum L-lactate is synthesized with L-lactic acid and aluminum. To optimize the experimental parameters of the preparation techniques , orthogonal experment $L_{25}(5^4)$ is designed with yield of aluminum L-lactate as referring index. Considering the results of range analysis , we obtaine that the time of reaction 12h , the microwave power output 350W , the concentration of L-lactic acid 0.05 and $n(\text{L-lactic acid})/n(\text{aluminum})=2.935$, are the most favorable condition. The yield of aluminum L-lactate is 77.0% . The results of variance analysis indicate that the times of reaction have the remarkable influence to the yield of aluminum L-lactate , and the order of remarkable influence is $A > C > D > B$. Furthermore , the aluminum L-lactate of sample prepared under the optimized expermental condition is measured by IR , mp. , optical rotation , etc. The results of comparative experiments show : the yield of aluminum L-lactate of microwave radiation heating is fivefold of the conventional heating method.

Key words : aluminum L-lactate ; microwave radiation ; orthogonal experiments

(责任编辑 欧红叶)