

用相转移催化合成蔗糖酯(II)

蔗糖油酸酯的合成

汪光武 何灏镛 李克勤

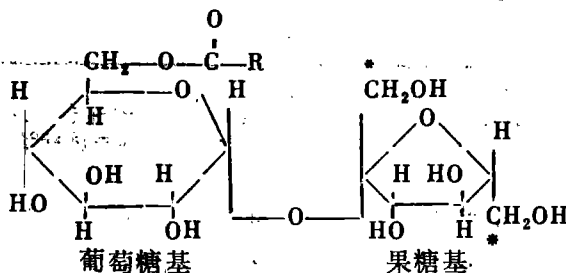
(应用化学系)

摘要 本文研究了在合成蔗糖油酸酯中采用相转移催化的基本原理和方法, 并考察了反应时间, 原料的不同配比和催化剂用量对蔗糖油酸酯重量产率的影响。得出在反应时间为5h, 原料配比为1:1.5(摩尔数), 催化剂用量为油酸甲酯摩尔数的2.5%时, 其蔗糖油酸酯产率是64%, 产物经纯化后测定, 含蔗糖单油酸酯65.6%。

关键词 蔗糖酯, 蔗糖油酸酯, 油酸甲酯, 相转移催化, 蔗糖单油酸酯

0 前言

蔗糖油酸酯是蔗糖脂肪酸酯(简称蔗糖酯Sucrose esters)的一种, 它是以蔗糖和脂肪酸或食用油脂为基本原料, 经过合成, 精制而得的一类非离子型表面活性剂, 具有较宽的HLB值(亲水亲油平衡值)它既是O/W型(水包油型)乳化剂, 又可作为W/O型(油包水型)乳化剂。为白色到黄褐色粉末或无色到微黄色粘稠液体, 无气味或稍有特殊气味, 易溶于乙醇、丙酮, 单酯可溶于热水, 但二酯或三酯难溶于水。单酯的含量越多, 愈有亲水性, 而二酯或三酯的含量愈多则愈具亲油性。因为它对人体无毒害, 无污染, 无刺激, 且具有良好的生物降解性, 在体内可将其消化成蔗糖和脂肪酸而被吸收, 通常所采用的为C₁₂—C₁₈脂肪酸, 其结构如下

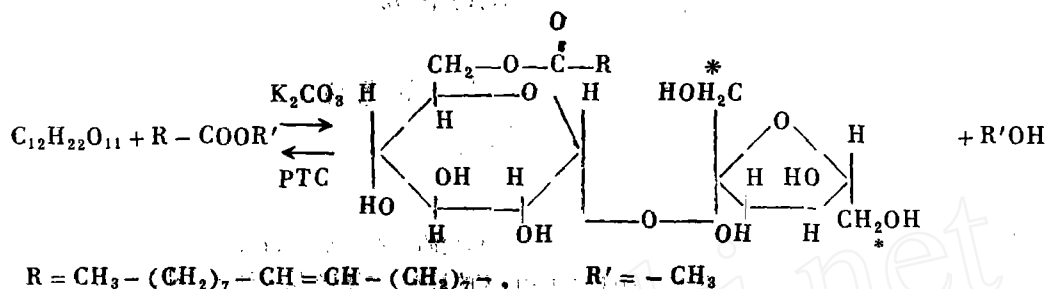


本文1989—12—25收到。系福建省自然科学基金资助课题。

*表示生成二酯及三酯时, 能与脂肪酸结合的羟基位置。

蔗糖酯是一类具有多功能的食品添加剂,它的特殊功能有乳化,润滑,分散和防老化,防止蛋白和淀粉冷冻变性,防止结晶析出,粘度调节,抗菌等作用,因而其应用范围甚广,目前在日用化工,医药,食品,发酵,石油,化工,机械等工业部门中均可使用。

蔗糖酯的制造方法及其相转移催化的可能机理,我们在前文^[1]已介绍过。蔗糖这类农副产品,经过深度加工,可提高其经济效益,且扩大其应用范围。为了填补国内食品等工业对蔗糖酯的应用,我们开拓了以相转移催化为蔗糖酯新的合成路线的系列研究。本研究课题是采用相转移催化进行酯交换合成蔗糖油酸酯,其反应为



1 实验部分

1.1 试剂及仪器

蔗糖:工业优级白沙糖及上海试剂一厂(A.R);油酸甲酯:上海试剂一厂(C.P);1,2-丙二醇:上海试剂一厂(C.P);相转移催化剂1号(简称PTC1^{*});K₂CO₃(无水);沈阳市新城化工厂(A.R)。

Perkin Elmer IR-983型红外分光光度计;751G型可见紫外分光光度计。

1.2 最优化条件的选择——正交试验

为了考察所选择的相转移催化剂应用于合成蔗糖油酸酯的可行性及其得到较高产率的最优条件,先做了不加相转移催化剂与加入不同PTC的对比实验,发现在相同反应时间及温度条件下,不加PTC的产率低,用PTC1^{*}较PTC3^{*}好,再进行正交试验,依据实验结果,选出最佳条件。其正交试验条件,采用控制反应温度在90—95℃下,加入无水K₂CO₃为油酸甲酯摩尔数的10%,其它可变因素如表1。

表1 正交试验可变因素及水平表

水平	油酸甲酯(摩尔比) 蔗 糖	PTC1 [*] 用量= PTC1 [*] (摩尔比) 油酸甲酯	时间(h)	溶剂(1,2-丙=醇)用 量=蔗糖摩尔数的倍数
1	1:1.5=6g/10.4g	0.025/1	3	10
2	1:2.0=6g/13.82g	0.040/1	4	15
3	1:2.5=6g/17.27g	0.050/1	5	20

通过L₉(3⁴)正交试验,每次产品均进行薄层层析鉴定,测定其主成分蔗糖单油酸酯的R_f,

(比移值)值,其结果于下进行介绍。

R_f 值测定的展开剂: $\text{CHCl}_3 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{冰醋酸} = 8 : 3 : 0.5$, 显色剂为0.5%蒽酮硫酸溶液, 硅胶H薄层板, 在105℃活化1.5h后置干燥器中待凉至室温下使用, 薄层展开喷显色剂后, 在90℃加热蔗糖(单)油酸酯显蓝绿色。测得各次蔗糖单油酸酯 $R_f = 0.090, 0.091, 0.091, 0.091, 0.090, 0.090, 0.089, 0.090, 0.089$ 。由正交试验看, 其最佳条件为油酸甲酯/蔗糖(摩尔比) = 1/1.5, 油酸甲酯/PTC1*(摩尔比) = 1/0.025, 反应5小时, 溶剂(1,2-丙=醇)用量为蔗糖摩尔数10倍。正交试验时因反应物用量少, 物理损失较大, 故按最优条件扩大4倍量反复试验, 出现较好的重现性和产率。

1.3 用相转移催化合成蔗糖油酸酯实验方法

取油酸甲酯24g(0.08mol)与41g(0.12mol)蔗糖粉溶于88ml 1,2-丙=醇中, 加入0.002mol PTC1*及1.6g无水 K_2CO_3 于250ml四口烧瓶中, 在搅拌下控制温度为90—95℃反应5h, 生成的甲醇几乎全部被蒸去, 酯化完毕。加入8ml蒸馏水, 在90—95℃加热搅拌1—2h, 使大部分双酯转化为单酯, 同时使未反应的蔗糖溶解, 减压蒸馏除去溶剂即得粗蔗糖油酸酯, 减压蒸馏温度控制在110—120℃。粗蔗糖油酸酯含有未反应蔗糖, 少量未蒸出的溶剂, 钾盐及催化剂。

粗蔗糖油酸酯的纯化, 我们先用30% NaCl溶液直接将产物洗涤, 静置过夜, 再用5% NaCl溶液洗涤3次, 用高速离心机(4000r/min)离心分离, 将上层微黄色粘稠状液体分出, 经70℃减压真空干燥, 即得到产物蔗糖油酸酯, 产量为31.1g, 产率为64%。

所得产物经红外光谱鉴定, 并与蔗糖及油酸甲酯红外光谱对照, 如图1—3, 证明羰基接到了蔗糖分子中, 薄层层析不出现油酸甲酯的斑点, 只有蔗糖油酸酯的斑点, 也鉴定了蔗糖油酸酯的生成(图4)。

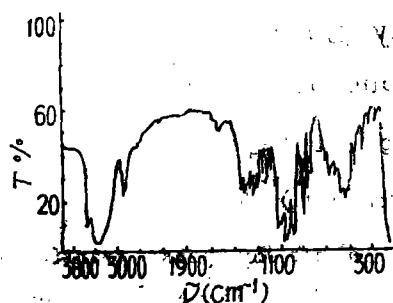


图1 蔗糖红外吸收光谱

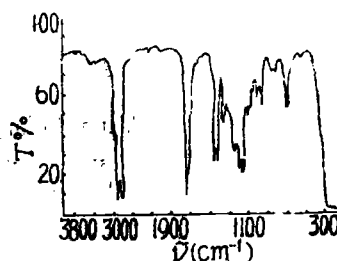


图2 油酸甲酯红外吸收光谱

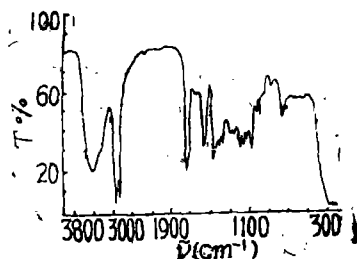


图3 蔗糖油酸酯红外吸收光谱

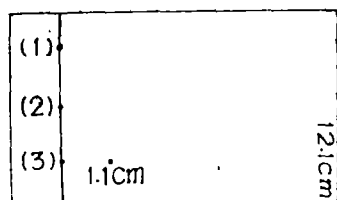


图4 薄层色谱(1.蔗糖; 2.油酸甲酯; 3.蔗糖油酸酯)

从以上谱图可看出蔗糖(I)在 3387cm^{-1} 处有一个-OH基峰,而在 1735cm^{-1} 处没有C=O基峰,油酸甲酯(II)在 3387cm^{-1} 处没有-OH基峰,而在 1735cm^{-1} 处有一个C=O基峰。所合成的蔗糖油酸酯(III)中,在 3387cm^{-1} 处有一个-OH基峰,且在 1735cm^{-1} 处有C=O峰存在,说明C=O基接到蔗糖分子中。薄层色谱亦证实了蔗糖油酸酯的生成。产品参照《食品添加剂的分析方法》进行蔗糖脂肪酸酯的含量测定,测得其蔗糖油酸单酯含量为65.6%(二酯三酯未测定)。

2 讨论

(1)用相转移催化合成蔗糖脂肪酸酯的路线,在国内外文献中未见报导过。我们根据相转移催化的原理,开展了相转移催化合成蔗糖酯系列研究,在用相转移催化合成了蔗糖硬脂酸酯的基础上,进一步探索长链不饱和脂肪酸蔗糖酯的合成,但由于油酸甲酯是不饱和物质,故反应比较困难,产率中等。但合成工艺简单,时间短,选用的是无毒溶剂,这对于食品和医药等工业的应用安全性更具有广泛的前途。

(2)所用的溶剂1,2-丙二醇大部可回收继续使用,相转移催化剂亦可回收再用。

参 考 文 献

- [1] 何颖镛、汪光武等,相转移催化合成蔗糖酯——(I)蔗糖硬脂酸酯的合成,第三届全国农副产品综合利用化学学术会议论文集,(1989),109.
- [2] 李明威,蔗糖脂肪酸酯,食品科学,2(1984),8—13.
- [3] 特公,昭53(1978),714.
- [4] 日本厚生省环境卫生局食品化学课编,马家骧等译,食品中添加剂的分析方法,中国标准出版社,(1988),173—178.

Synthesis of Sucrose Esters by phase Transfer Catalysis(II) Synthesis of Sucrose Oleate

Wang Guangwu He Yingyong Li Keqin

(Department of Applied Chemistry)

Abstract In relation to the synthesis of sucrose oleate by phase transfer catalysis, the authors study its basic principle and method, and inspect the influences of reaction time, raw material proportioning, and catalyst consumption on the output rate in weight of sucrose oleate. The results reveal a raw material proportioning of 1:1.5 mole number for a reaction time of 5 hours, a sucrose oleate output rate in weight of 64.0% for a catalyst consumption of 2.5% methyl oleate mole number, and a sucrose monooleate content of 65.6% in purified products.

Key words sucrose esters, sucros-9-octadecenoate, methyl 9-octadecenoate, phase transfer catalysis, sucrose-mono-oleate