第12卷 第4期 华侨大学学报自然科学版 Vol. 12 №. 4
JOURNAL OF HUAQIAO UNIVERSITY
1991年10月 (NATURAL SCIENCE) Oct. 1991

用相转移催化合成蔗糖酯(Ⅰ)*
蔗糖硬脂酸酯的合成**

汪光武 何濑镛 李开伟
(应用化学系)

摘要 阐述了在合成蔗糖硬脂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硬脂酸酯产率的影响。得出在反应时间为3h，原料硬脂酸甲酯和蔗糖的摩尔配比为1:2.5，催化剂用量为硬脂酸甲酯摩尔数8—10%时，其蔗糖硬脂酸酯 产率是89.4—91.3%，产物经纯化后测定，含蔗糖单硬酸酯83.5%。

关键词 蔗糖酯，蔗糖硬脂酸酯，蔗糖，硬脂酸甲酯，相转移催化，蔗糖单硬脂酸酯

0 前言

蔗糖脂肪酸酯(简称蔗糖酯 Sucrose esters)。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。因它对人体无毒害，是一类可供食用及有关工业使用的表面活性剂，广泛应用于食品、日化、医药及其它工业部门。它在嗜氧及厌氧条件下都有良好的生物降解性，在人体内可水解为脂肪酸及蔗糖，易被人体吸收和营养作用。它作为食品添加剂的安全性已为联合国农粮组织(FAO)与世界卫生组织(WHO)食品添加剂标准委员会确认。目前，日、美、英、法、中等国家已批准蔗糖酯作为食品添加剂。

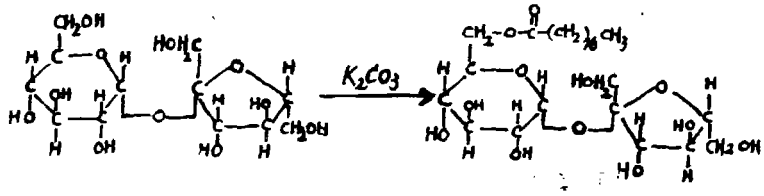
蔗糖酯虽早在1880年已发现，但系统研究工作则是本世纪50年代才开始进行的，现在主要工业化国家均建厂生产，我国亦将蔗糖酯研究列为深入开发项目，福建闽南地区是我国主要蔗糖产区之一，综合开发这一农副产品的深加工及应用，具有较好的社会和经济价值。

1 基本原理和方法

蔗糖酯的合成，可以通过酯交换法来制得，其反应式为：

* 本文1989—12—19收到。
** 福建省自然科学基金资助课题。本文曾在1989年第三届全国农副产品综合利用化学学术会议上宣读。

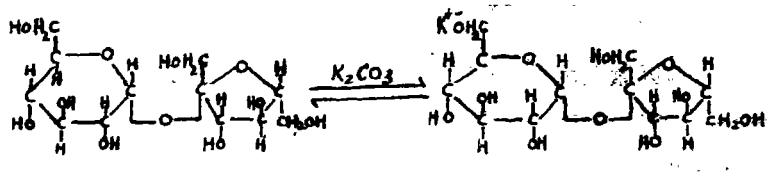
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



酯交换法合成蔗糖酯的反应条件，常用的方法有溶剂法，微乳化法和无溶剂法，并且认为制取高中低多种HLB值的蔗糖酯以溶剂法为佳。1956年美国的F. D. Smell法，因生产中使用有致癌作用的DMF和DMSO为溶剂，在产品中有残留，致使蔗糖酯在食品中使用受到很大限制。1967年Osipow改进用1.2—丙二醇为溶剂的微乳化法和无溶剂合成蔗糖酯收率均不够理想。

我们的研究工作采用相转移催化法，选用自制的相转移催化剂3号(简写代号PTC3*)和1.2—丙二醇为溶剂，探索提高蔗糖酯收率的方法。

当蔗糖与K_2CO_3作用时，可生成蔗糖钾，它与相转移催化剂$R_3R'N^+X^-$接触时，则形成$R_3R'N^+(C_{12}H_{21}O_{11})^-$离子对，此离子对进入有机相与硬脂酸甲酯进行亲核取代反应，形成蔗糖硬脂酸酯及$R_3R'N^+\bar{O}CH_3$离子对，$R_3R'N^+O^-CH_3$本身为强碱，转入水相与蔗糖反应，又生成$R_3R'N^+(C_{12}H_{21}O_{11})^-$离子对，如此继续反应直到完成。其过程的可能反应机理可表示如下



$$R_3R'N^+X^- + C_{12}H_{21}O_{11}^-K^+ \longrightarrow R_3R'N^+(C_{12}H_{21}O_{11})^- + KX(X\text{表示卤素负离子})$$

$$R_3R'N^+(C_{12}H_{21}O_{11})^- + R'-COOCH_3 \longrightarrow R'-COC_{12}H_{21}O_{11} + R_3R'N^{+-}OCH_3$$

有机相

水相

$$R_3R'N^+(C_{12}H_{21}O_{11})^- + CH_3OH \longleftarrow C_{12}H_{22}O_{11} + R_3R'N^+\bar{O}CH_3$$

相转移催化剂再生后可循环使用。

因为催化剂阳离子的体积大，使离子对在有机相中溶解度增加，溶剂化减弱，成为“裸离子”，其反应性增加了，故缩短了反应时间，也提高了收率。反应完成后，采用减压蒸馏出溶剂1.2—丙二醇，即使在反应第一阶段有部分硬脂酸甲酯同1.2—丙二醇间发生酯交换反应，转换成1.2—丙二醇酯(单酯或双酯)，据有关文献[1][2]报道，在大约20%脂肪酸甲酯变成1.2—丙二醇二脂肪酸酯时，即开始急剧生成蔗糖脂肪酸酯，而1.2—丙二醇脂肪酸酯即行减少，且随着丙二醇的馏出，在减压和适当增大蒸馏温度的情况下，1.2—丙二醇脂肪酸酯亦可与蔗糖发生酯交换，逐渐生成蔗糖脂肪酸酯。因此，必须保持蔗糖于馏出1.2—丙二醇而形成的热溶体中处于容

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

易反应的状态，以保证酯交换反应可继续进行至1.2－丙二醇几乎全部蒸出为止，以提高蔗糖酯的收率。

2 实验部分

2.1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硬脂酸酯的可行性及其得到较高产率的最优条件，先做了不加PTC3#与加入PTC3#的对比实验，发现在相同反应时间及温度条件下，不加PTC3#的产率低，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℃的条件下，加入无水K_2CO_3为硬脂酸甲酯摩尔数的10%，其它可变因素如表1。

表1 正交试验因素及水平表

水平	因素			
	硬脂酸甲酯/蔗糖（摩尔比）	PTC3#用量＝硬脂酸甲酯/PTC3#（摩尔比）	时间(h)	1.2－丙二醇用量（蔗糖摩尔数的倍数）
1	1:1.5＝5g/8.6g	1/0.05	3	10
2	1:2.0＝5g/11.5g	1/0.08	4	15
3	1:2.5＝5g/14.4g	1/0.10	5	20

根据上述正交试验因素及水平，进行$L_9(3^4)$正交试验，并将每次正交试验所得蔗糖硬脂酸酯进行薄层层析鉴定，测定主要产物蔗糖硬脂酸一酯的R_f值：所用展开剂为$CHCl_3$:CH_3OH:冰醋酸(8:3:0.5)，显色剂为0.5%蒽酮硫酸溶液，在90℃加热显兰绿色。各次所得一酯的R_f值分别为：0.090，0.090，0.090，0.087，0.096，0.100，0.086，0.100，0.100，其R_f平均值为0.093，同文献[4]记载其蔗糖硬脂酸一酯的R_f＝0.100基本一致。

由正交试验选出最佳条件为：硬脂酸甲酯/蔗糖＝5g/14.4g；PTC3#（硬脂酸甲酯/PTC3#摩尔比计）＝1/0.1；反应时间3h；溶剂用量为蔗糖摩尔数的10倍（即31ml1.2－丙二醇）。因正交试验所用原料很少，操作过程物理损失较大，故选择最佳条件的4倍量进行制备，其产率为89.4—91.3%。

2.2蔗糖硬脂酸酯的制备及鉴定

在250ml三颈烧瓶中，加入硬脂酸甲酯20g(0.0672摩尔)，蔗糖粉57.6g(0.168摩尔)，无水$K_2CO_3$1.6g及PTC3#0.00672摩尔，混匀，再加入125ml1.2－丙二醇。装上回流冷凝器及电动搅拌器，于90—95℃下加热并搅拌反应3h，先蒸出大部分甲醇，再加入少量水(约10ml)，继续于90—95℃搅拌1h(此时过量蔗糖可溶于水中)，在110—120℃/266.65Pa减压蒸出1.2－丙二醇，至几乎把1.2－丙二醇全部蒸出。得到蔗糖硬脂酸酯粗品，粗品先用30%NaCl溶液溶解洗涤2—3次，分出上层固型物，用适量乙醚回流热萃取、吸滤，除去乙醚，得到白色蜡状固体，于60℃下减压真空干燥，获得蔗糖硬脂酸酯36.5—37.4g，产率89.4—91.3%(按单酯计)。经薄层

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

层析分离与鉴定[6]，其中单酯占83.5%，其余为双酯。产品经 Perkin Elmer IR—983型红外分光光度计，KBr 压片进行鉴定，所得谱图1，2。

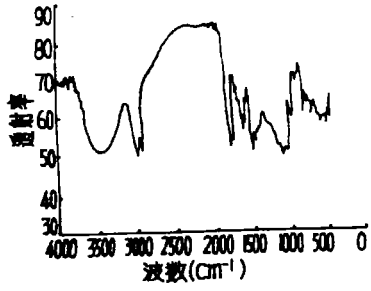


图1　文献蔗糖单硬脂酸酯红外谱图

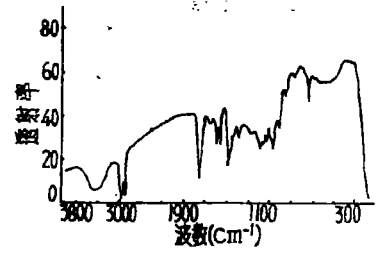


图2　合成蔗糖硬脂酸酯红外谱图
红外光谱仪 FE—IR983型

从谱图中可看出，表征3458cm^{-1}为 OH 基 ν OH；2923，2851cm^{-1}为 $-CH_3$，$-CH_2-$基 $\nu_{C-H}^{(as)}$与 $\nu_{C-H}^{(s)}$；1744cm^{-1}为 C＝0基 $\nu_{C=O}$；1463，1360为 $-CH_3$，$-CH_2$基 $\delta_{C-H}^{(as)(s)}$；1197，1171cm^{-1}为 $-C-OR$ 基上 ν_{C-O}；1118，1016cm^{-1}为 C—OH 基上 ν_{C-O}；722cm^{-1}为 $-(CH_2)_n-$ (n≥4)峰，与文献图谱记载基本一致。

参　考　文　献

〔1〕Osipow, L. I., Rosenblatt, W., *J. Amer. Oil chemists' soc.*, 44(1967), 307—309.
〔2〕石束哲男，油化学，21，8，(1972)，8—14.
〔3〕王一尘，蔗糖酯的合成，日用化学工业，4(1983)，30—34.
〔4〕余康等，长链脂肪酸蔗糖酯的合成，广州化工，3(1985)，38—41.
〔5〕余仲元等，蔗糖脂肪酸酯的研究与试验，日用化学工业，4，(1983)，1—5.
〔6〕刘强，用改进溶剂法合成蔗糖硬脂酸酯，精细化工，4，(1987)，64—69.
〔7〕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).

Synthesis of sucrose Esters by Phase Transfer Catalysis (I)
Synthesis of Sucrose Stearate

Wang Guangwu　He Yingyong　Li Kaiwei
(*Department of Applied Chemistry*)

Abstract　In relation to the synthesis of sucrose stearate 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 stearate. The results reveal a raw material, methyl stearate and sucrose, proportioning of 1∶2.5 mole numder for a reaction time of 3

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

hours; a sucrose stearate output rate in weight of 89.4—91.3% for a catalyst consumption of 8—10% methyl stearate mole number; and a sucrose monostearate content of 83.5% in purified product.

Key words surose ester, sucrose stearate, sucrose, methyl stearate, phase transfer catalysis, sucrose monostearate

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net