

相转移催化合成蔗糖酯*

(Ⅲ)蔗糖棕榈酸酯的合成

汪光武 何灏镛 李长文

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

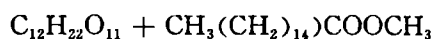
摘要 在合成蔗糖棕榈酸酯中采用相转移催化的基本原理和方法. 考察了反应时间、反应温度、原料的不同配比和催化剂用量对蔗糖棕榈酸酯重量产率的影响. 得出反应时间为3h, 反应温度为85~90℃, 原料棕榈酸甲酯和蔗糖的摩尔配比为1.0:2.5, 催化剂用量为棕榈酸甲酯摩尔数的0.08~0.10时, 其蔗糖棕榈酸酯产率是88.30%. 产物经纯化后测定, 所含蔗糖棕榈酸单酯与棕榈酸甲酯分子比为0.7740:1.0000.

关键词 蔗糖酯, 蔗糖棕榈酸酯, 棕榈酸甲酯, 相转移催化, 合成, 催化剂

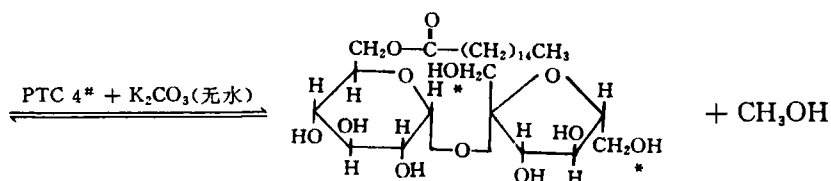
分类号 O 621.36

蔗糖脂肪酸酯(简称蔗糖酯 Sucrose Esters)是联合国国际粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)推荐使用的及目前世界各国普遍使用的食品乳化剂之一. 它是一类具有较宽的HLB值, 可作为O/W型与W/O型乳化且无毒的非离子型表面活性剂, 广泛应用于食品、日化、医药及其它工业部门. 近年来发现蔗糖多酯(酯化数 $n=6\sim8$)代替食用油脂, 不但不产生热量, 且能以胶束形成包结血液中胆固醇, 将其排出体外, 从而降低血液胆固醇浓度. 因此, 它是当今世界上颇为引人注目的治疗食品之一. 随着我国人民生活水平普遍提高, 人们对食品要求也趋向多样化, 简便化, 营养化. 当然对食品添加剂的乳化剂需求量也随之剧增. 福建闽南是我国蔗糖主要产区之一, 且纯度较高, 价格较低廉, 经深度加工为蔗糖酯, 可提高其经济和社会效益. 蔗糖酯的种类繁多, 近年来国内外仍继续在研究与开发新的合成途径, 谋求达到降低成本提高质量. 我们用相转移催化的原理及应用酯交换亲核取代的反应机理, 在合成了蔗糖硬脂酸酯^[1]及蔗糖油酸酯^[2]的基础上, 进一步探索在无毒溶剂下用相转移催化法合成了HLB值较大(约8~16)的蔗糖棕榈酸酯. 并通过正交试验, 考察了其最优化的合成条件, 获得较目前国内用无溶剂法合成蔗糖棕榈酸酯^[3]所得结果更好的研究成果. 至今, 用相转移催化合成蔗糖酯的研究方法, 国内外文献中未见报道过. 这种方法的最大的特点是设备简单, 反应条件温和, 反应时间短, 产率较高, 其产品单酯含量亦较高.

相转移催化合成蔗糖棕榈酸酯的反应式为



* 本文1994-03-04收到; 福建省自然科学基金资助项目



式中“*”号为生成蔗糖二,三酯时脂肪酸的结合位置,其反应机理已有探讨,不再赘述^[1,2]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 棕榈酸(CP),上海化学试剂公司分装厂;甲醇(CP),中国杭州化学试剂厂;蔗糖;1,2-丙二醇(CP),中国上海试剂一厂;蒽酮(AR),上海试剂一厂;PTC 4* (相转移催化剂 4 号),自制提纯。

1.1.2 仪器 Perkin Elmer IR-983 型红外分光光度计(美国);751G 型紫外分光光度计(上海);X₄ 型显微熔点测定仪(北京);Perkin Elmer 240C 元素分析仪(美国)。

1.2 蔗糖棕榈酸酯的制备

在250mL 三颈烧瓶中,加入56.8g 蔗糖粉末,0.92g 无水 K₂CO₃ 及0.0070 mol PTC 4*, 18.0g 棕榈酸甲酯,混匀后再加入120mL 1,2-丙二醇。装上回流冷凝器及电动搅拌器,在减压和 85~90℃ 下不断搅拌加热反应3h,反应过程先蒸出生成的甲醇和部分溶剂。再加入少量水(约 8~10mL),继续于 85~90℃ 搅拌 1h (此时过量蔗糖可溶于水),并在 80~85℃, 267 Pa 条件下减压蒸馏出 1,2-丙二醇到绝大部分蒸出。得到蔗糖棕榈酸酯粗品,将粗品先用饱和 NaCl 溶液温热溶解洗涤 2~3 次,分出上层固型物。吸滤,得到白色蜡状固体,于 60℃ 真空干燥,获得蔗糖棕榈酸酯约34.12g,产率(按单酯计)约 88.30%。经薄层层析分离与鉴定^[4],其中单酯按原料棕榈酸甲酯与蔗糖单酯分子比为0.7740:1.0000。若在薄层层析时显示有棕榈酸甲酯的斑点,则可用适量乙醚回流热萃取未反应的棕榈酸甲酯,进行纯化处理。

1.3 实验最优化条件的选择及产品鉴定

1.3.1 实验最优化条件的选择——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棕榈酸酯的可行性及其得到较高产率的最优条件,先做了不加 PTC(相转移催化剂)与加入 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,而选用几种 PTC 进行相同条件的对比实验,PTC 4* 产率较高。在这个基础上再进行正交试验,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 85~90℃ 条件下,无水碳酸钾与棕榈酸甲酯的摩尔比 $m_{\text{碳酸钾}}/\text{棕榈酸甲酯}$ 为 1:10。其它可变因素见附表。

附表 正交试验因素及水平 $L_9(3^4)$ 表^①

因 素	1	2	3
$m_{\text{棕榈酸甲酯}}/\text{蔗糖}$	1:1.50	1:2.00	1:2.50
$m_{\text{棕榈酸甲酯}}/\text{PTC 4}^*$	1:0.05	1:0.08	1:0.10
t/h	3	4	5
$m_{\text{蔗糖}}/\text{溶剂}$	1:10.00	1:15.00	1:20.00

① 表中在进行正交试验时棕榈酸甲酯用量均为4.5g

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棕榈酸蔗糖酯提纯后进行薄层层析鉴定,测定主要产物蔗糖棕榈酸单酯的 R_f 值. 所用展开剂为氯仿:甲醇:冰乙酸=8:3:0.5,显色剂为每100g 硫酸中含0.5g 蒽酮,在 90℃ 加热显蓝绿色. 各次所得单酯的 R_f 值分别为 0.080, 0.077, 0.085, 0.082, 0.088, 0.080, 0.082, 0.085, 0.084, 其 R_f 平均值为 0.083, 同文[5]记载其蔗糖棕榈酸单酯的 $R_f=0.080$ 或 0.140(因单酯的同分异构体而异)基本一致.

由正交试验选出最佳条件为:反应温度为 85~90℃; $m_{\text{硫酸钾}}/\text{棕榈酸甲酯}=1:10$; $m_{\text{棕榈酸甲酯}}/\text{蔗糖}=1:2.5$; $m_{\text{PTC}_4}/\text{棕榈酸甲酯}=1:10$; $m_{\text{蔗糖}}/\text{溶剂}=1:10$; 溶剂用量为蔗糖摩尔数的 10 倍;反应时间 3h. 因正交试验所用原料很少,操作过程物理损失较大,故我们选择最佳条件的 4 倍量进行制备合成,其产率为 88.30%.

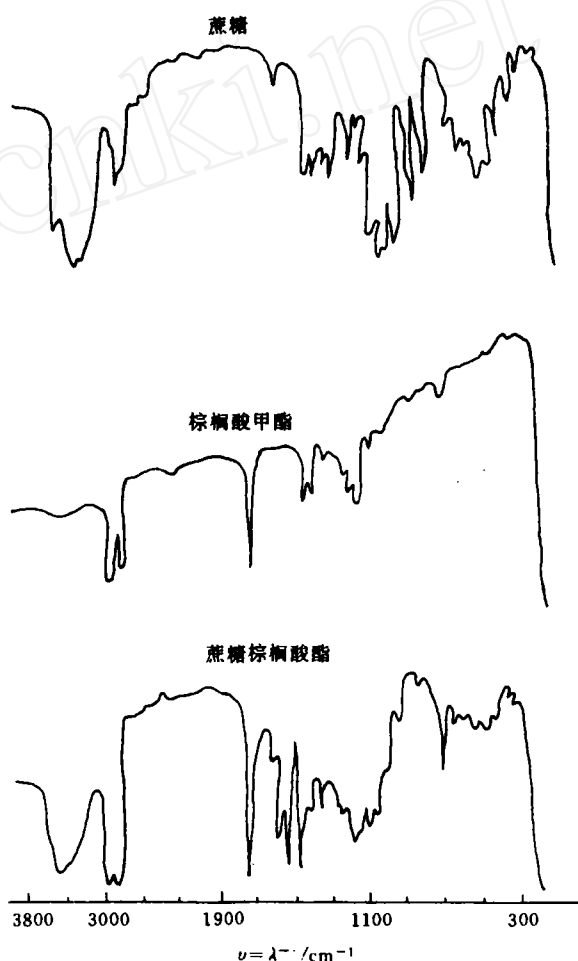
1.3.2 蔗糖棕榈酸酯的定性与定量分析鉴定 蔗糖棕榈酸酯经提纯后的产品,测定其红外光谱(KBr 压片)如附图所示.

从谱图中可以看出:—OH 基的 ν_{OH} 为 $3455\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; —CH₃, —CH₂—基 $\nu_{\text{C-H}}^{(\text{as})}$ 与 $\nu_{\text{C-H}}^{(\text{s})}$ 分别为 2930 cm^{-1} , $2850\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; C=O 基 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 $1736\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; —C—O—C—键 $\nu_{\text{C-O-C}}^{(\text{as})}$ 和 $\nu_{\text{C-O-C}}^{(\text{s})}$, 与 C=O 基构成

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$ 基特征吸收为 $1256\text{ cm}^{-1}(\text{s})$, 1177 cm^{-1} , $1114\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; O—H 基 $\delta_{\text{OH}}^{\text{面内}}$ 为 1535 cm^{-1} , $1256\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; C—OH 基 $\nu_{\text{C-O}}$ 为 1053 cm^{-1} ; O—H 基 $\delta_{\text{OH}}^{\text{面外}}$ 为 949 cm^{-1} ; —CH₃, —CH₂—基 $\delta_{\text{C-H}}^{(\text{as})}$ 与 $\delta_{\text{C-H}}^{(\text{s})}$ 为 1464 cm^{-1} , $1376\text{ cm}^{-1}(\text{s})$; —(CH₂)_n ($n > 4$) 的峰为 722 cm^{-1} , 与文献谱图记载基本一致. 蔗糖在 1736 cm^{-1} 处无吸收, 棕榈酸甲酯在 3455 cm^{-1} 处无吸收, 而蔗糖棕榈酸酯在这两处都有强吸收. 说明蔗糖与棕榈酸甲酯发生反应生成了蔗糖棕榈酸酯.

在对蔗糖棕榈酸酯进行定量分析时,因蔗糖棕榈酸酯合成物中的主成分为单酯,故下面只需测定经分离提纯后

其单酯的碳氢组成(仪器本身误差 0.3%). 实验获得 分子中碳氢质量比为 $w_{\text{C}}:w_{\text{H}}=0.5712:0.0923$; 理论值为 $w_{\text{C}}:w_{\text{H}}=0.5786:0.0903$. 理论值与实验值基本一致.



附图 红外光谱图

2 结束语

(1) 用相转移催化法合成蔗糖棕榈酸酯,较目前国内报道的无溶剂合成法制备蔗糖棕榈酸酯好。其优点是设备简单,反应条件温和,反应时间短,且产率较高,能达到所设计新合成路线的预期目标。

(2) 本课题为系列研究,从我们实验的结果分析,随着脂肪酸碳链的缩短,用相转移催化合成法,其反应温度趋于降低的倾向。有关这一点,我们将在进一步对较短碳链脂肪酸合成蔗糖脂肪酸酯时,作深入探索。

本文的红外光谱测定,承蒙黄进所、兰心仁同志代劳,谨致深切谢意。

参 考 文 献

- 1 汪光武,何源镛,李开伟. 相转移催化合成蔗糖酯(I)蔗糖硬脂酸酯的合成. 华侨大学学报(自然科学版), 1991, 12(4): 450~454
- 2 汪光武,何源镛,李克勤. 相转移催化合成蔗糖酯(II)蔗糖油酸酯的合成. 华侨大学学报(自然科学版), 1991, 72(3): 323~326
- 3 马 娟. 无溶剂法合成棕榈酸蔗糖酯. 西安化工, 1990, (1): 25~26
- 4 日本厚生省环境卫生局食品化学课编. 食品中添加剂的分析方法. 马家骥等译. 北京:中国标准出版社, 1988. 173~178
- 5 加藤二郎,木下正一,大山正治等. シヨ糖脂肪酸エステル类およびそに含有さる物質の分离法. 日本国特许公报, 1978, (714): 11~12

Synthesis of Sucrose Ester by Phase Transfer Catalysis

(III) Synthesis of Sucrose Palmitate

Wang Guangwu He Yingyong Li Changwen

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract In relation to the synthesis of sucrose palmitate by phase transfer catalysis, the authors set forth its basic principle and method; and inspect the effects of reaction time, reaction temperature, raw material proportioning, and catalyst consumption on sucrose palmitate productivity in weight percentage. A sucrose palmitate productivity of 88.30% is obtained under such conditions as a reaction time of 3 h, a reaction temperature of 85~90°C, a methyl palmitate and sucrose molar ratio of 1:2.5, and a catalyst consumption of 0.08~0.10 methyl palmitate mole number. The molecular proportion sucrose monopalmitate and methyl palmitate in purified products is determined to be 0.7740:1.0000.

Keywords synthesis, sucrose ester, sucrose palmitate, phase transfer catalysis, methyl palmitate, sucrose monopalmitate