

相转移催化合成蔗糖酯^{*}

(IV) 蔗糖月桂酸酯的合成

汪光武 何灏镛 廖 洁

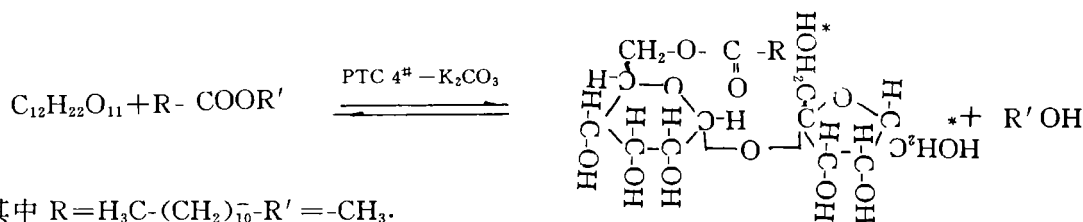
(华侨大学系应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究了合成蔗糖月桂酸酯中采用相转移催化的基本原理和方法, 考察反应时间, 原料的不同配比和催化剂用量对蔗糖月桂酸酯产率的影响, 得出反应时间为 4.5 h, 原料配比为 1:1 (摩尔数), 催化剂用量为月桂酸甲酯摩尔数的 8% 时, 其蔗糖月桂酸酯产率 86.5%~91.2%, 产物经纯化后测定, 蔗糖单月桂酸酯按每克产品含蔗糖月桂酸单酯的摩尔数与理论计算的摩尔数之比为 0.972 5:1.000 0.

关键词 蔗糖酯, 蔗糖月桂酯, 月桂酸甲酯, 相转移催化, 蔗糖单月桂酸酯, 催化剂

分类号 O 621.36

蔗糖酯的制造方法及其相转移催化的可能机理, 我们在文[1]已介绍过. 本法是采用相转移催化进行酯交换合成蔗糖月桂酸酯^[1], 其反应如下



1 实验部分

1.1 试剂及仪器

蔗糖, 工业用一级白沙糖; 月桂酸甲酯(自制); 混合醇(自配, 无毒); 相转移催化剂 4 号(简称 PTC 4[#]), (自制); 无水 K₂CO₃(上海试剂一厂, AR); PERKIN ELMER IR-983 型, 红外分光光度计(美国); PERKIN EIMER 240C Elemental Analysis 仪(美国); 751G 型可见紫外分光光度计(上海); X₄ 型显微熔点测定仪(北京).

1.2 最优化条件的选择——正交试验^[1]

为了考察所选择的相转移催化剂应用于合成蔗糖月桂酸酯的可行性及其得到较高产率的

* 本文 1994-11-04 收到; 福建省自然科学基金资助项目

最优条件,进行正交试验,依据实验结果,选出最佳条件.控制反应温度在 87~90℃的条件下及,加入无水 K_2CO_3 为月桂酸甲酯摩尔数的 10%,其它有以下可变因素.

根据上述正交试验因素及水平,进行 $L_9(3^4)$ 正交试验(见附表),将所得产品进行薄层层析鉴定,测定主要产物蔗糖月桂酸单酯的 R_f 值,所用展开剂为 $CHCl_3 : CH_3OH : 冰醋酸(8 : 3 : 0.5)$,显色剂为质量分数为 0.005% 蒽酮硫酸溶液,在 90℃ 加热显兰绿色,各次所得单酯 R_f 值分别为 0.065;0.063;0.065;0.065;0.063;0.063;0.065;0.063;0.063,由正交试验看,其最佳条件为月桂酸甲酯与蔗糖的摩尔数比为 1 : 1;月桂酸甲酯与 PTC 4* 的摩尔数比即(PTC 4* 用量 m_{PTC4^*})为 1 : 0.08,溶剂用量 C (混合醇用量即为蔗糖摩尔数的倍数)为 10 倍,反应时间为 4.5 h 正交试验时因反应物量少,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.

附表 正交试验因素及水平表

水平	月桂酸甲酯 蔗糖 (摩尔比)	m_{PTC4^*} 用量	t/h	C
1	1 : 1.0	1 : 0.05	3.5	10.0
2	1 : 1.5	1 : 0.08	4.0	12.5
3	1 : 2.0	1 : 0.10	4.5	15.0

1.3 用相转移催化合成蔗糖月桂酸酯实验^[4,5]

取月桂酸甲酯 20 g(0.093 3 mol)与 32 g(0.093 5 mol)蔗糖粉溶于 89.6 mL 混合醇(无毒溶剂)中,加入 0.007 45 mol PTC 4* 及 0.009 33 mol 无水 K_2CO_3 于 250 mL 四口烧瓶中,在搅拌下控制温度为 87~90℃,反应 4.5 h,生成的甲醇在边反应边水泵减压下几乎被全部蒸出,酯化完毕,先蒸去大部分溶剂,加入 3.5 mL 蒸馏水,在 87~90℃ 加热搅拌 1 h,使大部分双酯转化为单酯,同时使未反应的蔗糖溶解,即得粗蔗糖月桂酸酯,粗品含有未反应蔗糖,少量未蒸出溶剂,钾盐及催化剂.

粗蔗糖月桂酸酯的纯化,用饱和 NaCl 溶液直接将产物洗涤,静置,分出上层固型物,抽滤,再用适量乙醚回流热萃取,吸滤,除去乙醚及未反应的月桂酸甲酯,得到白色片状固体,于 60℃ 下减压真空干燥,得月桂酸蔗糖酯 44.6 g,产率为 91.2%(按单酯计).

所得产物经红外光谱鉴定,并与蔗糖及月桂酸甲酯红外光谱对照,见图 1~3,证明羧基接到了蔗糖分子中;薄层层析不出现月桂酸甲酯的斑点,只有蔗糖月桂酸酯的斑点^[6](图 4);元素碳氢分析的结果等,均鉴定了蔗糖月桂酸酯的生成.

从以上的谱图可看出(图 1)蔗糖在 3 387 cm^{-1} 处有一个 OH 基峰,而在 1 735 cm^{-1} 处没有 C=O 基峰,从(图 2)月桂酸甲酯看,在 1 735 cm^{-1} 处有 C=O 基峰,从合成的蔗糖月桂酸酯谱图(图 3)上看,在 3 380~3 400 cm^{-1} 处有 -OH 基峰,2 926 cm^{-1} , 2 850 cm^{-1} 处有 $-CH_3$, $-CH_2$ 的 $\nu_{C-H}^{(s)}$ 与 $\nu_{C-H}^{(as)}$ 峰,1 734 cm^{-1} 处有 C=O 基峰,1 459 cm^{-1} , 1 373 cm^{-1} 为 CH_3 , CH_2 基的 $\delta_{C-H}^{(s)}$ 与 $\nu_{C-H}^{(s)}$

峰,1 255 cm^{-1} , 1 180 cm^{-1} 为 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array} -O-R$ 基上 $\nu_{C=O}^{(as)}$ 与 $\nu_{C=O}^{(s)}$ 峰 1 146 cm^{-1} , 1 110 cm^{-1} , 1 053 cm^{-1} 是 C-OH 基上 ν_{C-O} 峰及 ν_{C-C} 峰,724 cm^{-1} 为 $-(CH_2)_n-(n \geq 4)$ 峰.说明羧基接到蔗糖分子中,以及蔗糖月桂酸酯所具有的基本结构特征.薄层色谱的重现性,也证明了生成的蔗糖月桂酸

酯结构性质及纯度较一致, R_f 值基本相同.

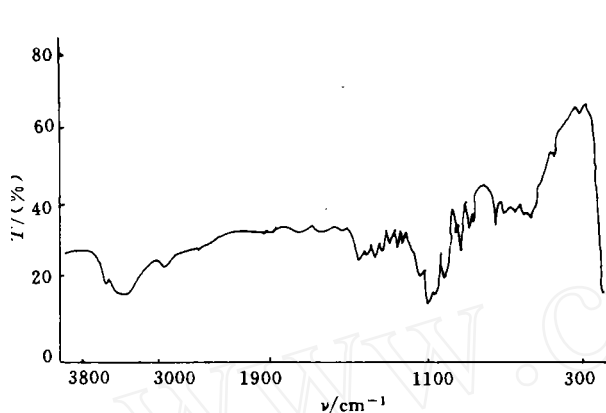


图1 蔗糖红外吸收光谱

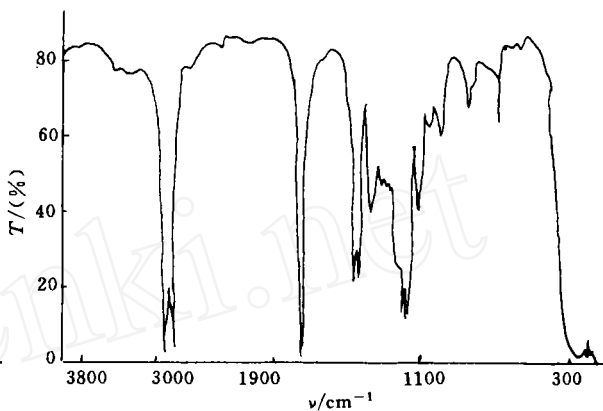


图2 月桂酸甲酯红外吸收光谱

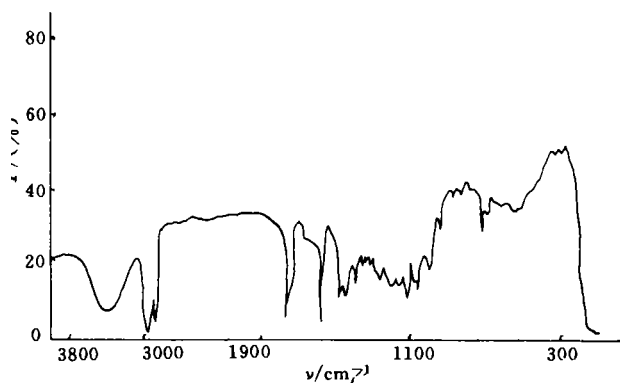


图3 蔗糖月桂酸酯红外吸收光谱

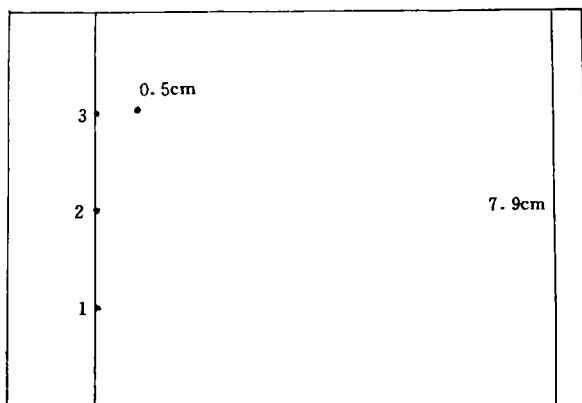


图4 薄层色谱

1. 蔗糖; 2. 月桂酸甲酯; 3. 蔗糖月桂酸酯

碳氢分析结果: 仪器本身误差 0.3%; 实验获得分子中碳氢质量比为 0.5407 : 0.0896, 而理论上则为 0.5490 : 0.0845.

实测碳氢百分比与理论计算基本一致.

产品参照文[6]进行了蔗糖脂肪酸酯的含量测定, 测得蔗糖月桂酸单酯为按每克产品含蔗糖月桂酸单酯的摩尔数与理论值的摩尔数之比为 0.9725 : 1.0000.

2 结论

用相转移催化及无毒混合溶剂合成蔗糖月桂酸酯的方法, 合成路线先进, 工艺简单, 反应

时间短,降低了高沸点溶剂回收的能耗,且产率高,单酯含量高,对于食品和医药等工业的应用范围及安全性,更具有广泛前途。

参 考 文 献

- 1 汪光武,何源镛,季开伟. 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 微. 相转移催化合成蔗糖酯(II)蔗糖棕榈酸酯的合成. 华侨大学学报(自然科学版),1994,15(4):393~396
- 3 王一尘. 蔗糖酯的合成. 日用化学工业,1983,(4):30~34
- 4 余 康,谭曼丽,须英俊. 长链脂肪酸蔗糖酯的合成. 广州化工,1985,(3):38~41
- 5 姜国平,吴冰炜. 蔗糖酯新合成工艺的研究. 精细化工,1991,(3):1~3
- 6 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. 马家骧等译. 北京:中国标准出版社,1988. 173~178

本文红外吸收光谱承蒙我校测试中心黄进所,兰心仁老师代测定,谨致深切谢意。

Synthesis of Sucrose Ester by Phase Transfer Catalysis (IV) Synthesis of Sucrose Laurate

Wang Guangwu He Yingyong Liao Jie

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

Abstract In relation to the synthesis of sucrose laurate by phase transfer catalysis (PTC), the basic principle and the method of PTC are studied, and the effects of reaction time and raw material proportioning and catalyst consumption on sucrose laurate output rate in weight are inspected. A sucrose laurate output rate of 86.5%~91.2% is obtained under such conditions as a reaction time of 4.5 hours and a raw material proportioning of 1:1 mole number and a catalyst consumption of 8% methyl laurate mole number. The sucrose monolaurate content of purified product is determined to be 97.25%.

Keywords sucrose ester, sucrose laurate, phase transfer catalysis, methyl laurate, sucrose monolaurate, catalyst