

# 维生素 E 乙酸酯醇解工艺的研究

井明星<sup>1,2</sup>, 李军生<sup>1,\*</sup>, 韦盛孙<sup>3</sup>, 覃仲尧<sup>3</sup>, 阎柳娟<sup>1</sup>

(1. 广西工学院生化系, 广西 柳州 545006

2. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004 3. 柳州高通食品化工有限公司, 广西 柳州 545100)

**摘 要:** 本实验研究了 VE 乙酸酯的醇解工艺条件, 主要对 VE 乙酸酯醇解工艺参数, 如醇酯质量比、反应温度、反应时间、催化剂用量等做了探讨, 用正交法确定了最佳的工艺参数。最佳工艺为: 醇酯质量比 2:1, 反应温度 65℃, 反应时间 2h, 催化剂 NaOH 用量为 VE 乙酸酯质量的 1.1%, 醇解程度达到 99.7%。

**关键词:** VE; 醇解; VE 乙酸酯

## Study on Alcoholysis Technique of Vitamin E Acetate

JING Ming-xing<sup>1,2</sup>, LI Jun-sheng<sup>1,\*</sup>, WEI Sheng-sun<sup>3</sup>, QIN Zhong-yao<sup>3</sup>, YAN Liu-juan<sup>1</sup>

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

3. Gaotong Food Chemistry Co. Ltd., Liuzhou 545100, China)

**Abstract:** The alcoholysis technique of VE acetate was investigated in this research. Some key technique parameters such as alcohol-ester weight ratio, reaction temperature, reaction time and dosage of catalyst etc were discussed and analyzed. The optimum parameters for the alcoholysis were determined by orthogonal method. Results showed as follows: 65℃, 2h, alcohol-ester weight ratio 2:1, and 1.1% NaOH (the weight of VE acetate) as catalyst. On these conditions, the alcoholysis rate of VE acetate exceeded 99.7%.

**Key words:** VE; alcoholysis; VE acetate

中图分类号: Q566

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)09-0173-03

VE, 又称为生育酚, 具有显著的抗氧化、消除体内游离基、预防癌症发生、提高机体免疫力等功能, 是人类生命活动中不可缺少的维生素。但是由于 VE 苯并二氢吡喃环上的六位羟基非常容易被氧化生成相应的醌, 而 VE 醌不再具有 VE 的生物活性。VE 酯化修饰可以防止 VE 的氧化, 提高 VE 产品的稳定性、同时还可解决其水溶性差问题、提高其表面活性等<sup>[1]</sup>, 尤其是它的不饱和脂肪酸酯, 既可用作肿瘤抑制剂<sup>[2]</sup>, 又具有润湿作用的有效成分, 可用于配制高档化妆品, 对皮肤、头发具有营养、保湿、抗衰老等作用<sup>[3-4]</sup>, 因此 VE 不饱和脂肪酸酯衍生物在医药、化妆品、食品等领域的应用前景受到人们的日益关注, 有较高的研究价值和广阔的开发前景。然而, 在合成 VE 不饱和脂肪酸酯的过程中, 其中反应物之一是游离的 VE, 由于其价格昂贵, 而且性质不稳定, 国内几乎没有该产品出售。考虑到工业化成本以及目前国内的现状, 我们通过醇解

VE 乙酸酯的方法获得游离的 VE。

本实验以 VE 乙酸酯为原料, 研究了 VE 乙酸酯醇解的工艺条件, 主要对 VE 乙酸酯醇解工艺参数, 如醇酯质量比、反应时间、反应温度和催化剂用量<sup>[5-6]</sup>等作了探讨, 用正交法确定了醇解的最佳工艺参数。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

岛津高效液相色谱仪; ZF-II 型四用紫外分析仪; WIZUV-2100 紫外分光光度计; ZX-98 型旋转蒸发仪; 98-II-B 型恒温加热磁力搅拌器等。

VE 乙酸酯 广州市恒远贸易有限公司; 甲醇、氢氧化钠、二氯乙烷和盐酸等 均为分析纯; VE 乙酸酯对照品和 VE 对照品等 Sigma 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 VE 乙酸酯的甲醇醇解

收稿日期: 2007-07-22

基金项目: 国家“863”计划项目(2004AA2Z3490); 广西高校百名中青年学科带头人资助计划项目(060108)

作者简介: 井明星(1984-), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物有机合成。

参照周汉芬等<sup>[7]</sup>的方法进行:在装有冷凝装置的250ml三口烧瓶中,加入23.7g(0.05mol)的VE乙酸酯,开动磁力搅拌,加热至规定温度,迅速加入溶有NaOH的甲醇,反应立即进行,至反应规定的时间后,停止加热和搅拌,旋蒸出过量的甲醇,加入二氯乙烷溶解,将其转移至分液漏斗,用3mol/L的HCl洗涤三次,水洗至中性,旋蒸出二氯乙烷,测定其转化率。由于VE性质不稳定,因此,通过检测反应物中VE乙酸酯残留量的方法来检测VE乙酸酯的醇解程度。

### 1.2.2 工艺条件的选择

在反应温度、反应时间、催化剂用量和甲醇与VE乙酸酯的质量比四个因素中,固定其中的三个因素,改变另外一个因素,考察此因素对醇解反应的影响。为了进一步考察各因素对醇解反应的综合影响及确定最佳工艺参数,在单因素试验的基础上进行正交试验。

## 2 结果与分析

### 2.1 醇酯质量比对VE乙酸酯醇解程度的影响

醇酯质量比是影响VE乙酸酯醇解程度的一个重要因素。VE乙酸酯能够溶于甲醇,增大甲醇的量,既能解决VE乙酸酯粘度大的问题,同时还能增加了分子之间碰撞的机会,并且对于反应本身而言甲醇作为一种反应物,增大反应底物的量有利于反应向正方向进行。为了考察甲醇与VE乙酸酯质量比对醇解程度的影响,选择固定反应温度65℃,催化剂NaOH的用量为VE乙酸酯重的0.9%,反应时间为2h的条件下,改变醇酯质量比,测其醇解度,结果如图1所示。

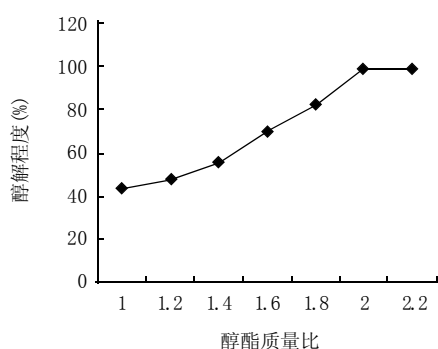


图1 醇酯质量比对VE醇解反应的影响

Fig.1 Effects of alcohol-ester weight ratio on alcoholysis reaction

由图1可以看出,随着醇酯质量的比的增加,VE乙酸酯的醇解程度也在逐渐的增大,当醇酯质量比高于2.0的时候,醇解程度增加速度变慢,图形趋于一条直线。说明醇酯质量比在2.0左右时,醇解程度已趋于最大值,当醇酯质量比高于2.0时,不仅醇解程度增加缓慢,还会导致后续回收甲醇成本的提高。

### 2.2 反应温度对VE乙酸酯醇解程度的影响

在一定的温度范围内,醇解反应速度随温度的升高而加快,实验中固定醇酯质量比为2:1,催化剂NaOH的用量为VE乙酸酯质量的0.9%,反应时间2h的条件下,分别选择温度为25、35、45、55、65℃下,测其醇解程度,结果如图2所示。

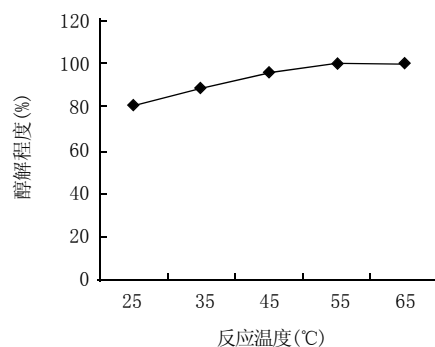


图2 温度对VE醇解反应的影响

Fig.2 Effects of temperature on alcoholysis reaction

由图2可以看出,VE乙酸酯在常温下就有很大的醇解程度,随着温度的增加,醇解的程度逐渐加大,当温度在65℃左右时,甲醇已经处于回流状态,此时不仅VE乙酸酯在甲醇里的溶解度加大,而且分子之间的有效碰撞进一步加剧,醇解程度最大。

### 2.3 催化剂用量对VE乙酸酯醇解程度的影响

酯类物质的醇解可以选择许多强碱性的物质如碱、金属钠、甲醇钠等作为催化剂进行催化反应。实验中选用NaOH作为催化剂,在醇酯质量比为2:1,反应温度为65℃,反应时间2h的条件下,改变NaOH的用量,测其醇解程度,结果如图3所示。

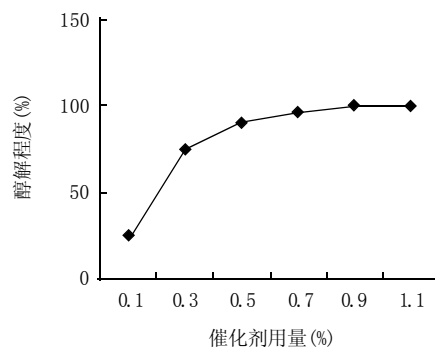


图3 催化剂用量对醇解反应的影响

Fig.3 Effects of catalyst dosage on alcoholysis reaction

由图3可知,催化剂用量在0.9%以下时,醇解程度随催化剂用量的增加而上升,当催化剂用量为1.1%时,醇解程度已经接近完全,进一步加大催化剂的用量对反应本身已经没有什么影响,但是随着催化剂加入

量的增加会使反应液着色严重,影响产品外观。

#### 2.4 反应时间对VE 乙酸酯醇解程度的影响

对于酯类物质的醇解,时间对其的影响是最小的,只要反应条件诸如温度,醇酯质量比和催化剂用量控制得当,酯类物质的醇解会在短时间内完全,实验中固定醇酯质量比为2:1,催化剂用量为1.1%,反应温度为65℃的条件下,选取反应时间10、20、40、60、90、120、150min测其醇解程度,结果如图4所示。

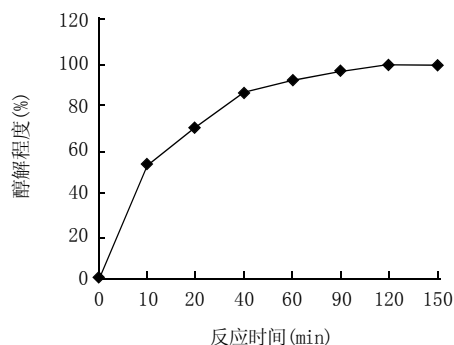


图4 反应时间对VE 醇解反应的影响  
Fig.4 Effects of time on alcoholysis reaction

由图4可以看出,VE 乙酸酯的醇解反应是随着催化剂和甲醇的加入开始的,在0~10min内,曲线具有最大的斜率,此段时间内反应速度最大,在10~40min内,曲线的斜率缓慢下降,反应速度随之变慢,在40~120min内,曲线的斜率非常小,醇解的速度缓慢,醇解程度增大的不是很大,在120~150min内,醇解程度几乎不发生变化,接近最大醇解值。

#### 2.5 正交试验

为了确定醇解最佳工艺条件,根据以上各单因素试验,选取反应影响较为显著的因素:醇酯质量比,反应温度、反应时间和催化剂用量,采用四因素三水平正交试验,结果如表1所示。

由表1极差分析可知,影响VE 醇解程度的四个因素主次关系为:C(反应温度)>A(醇酯质量比)>D(催化剂用量)>B(反应时间),由此确定的各因素的最佳组合为A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>,在此条件下醇解程度为99.7%。

### 3 结论

表1 正交试验安排及结果

Table 1 Design and results of orthogonal test

试验号	因素				
	A 醇酯质量比	B 反应时间 (h)	C 反应温度 (℃)	D 催化剂用量 (%)	醇解程度 (%)
1	1.6:1	1.0	45	0.7	70.9
2	1.6:1	1.5	55	0.9	89.1
3	1.6:1	2.0	65	1.1	99.6
4	1.8:1	1.0	55	1.1	95.0
5	1.8:1	1.5	65	0.7	97.3
6	1.8:1	2.0	45	0.9	91.3
7	2.0:1	1.0	65	0.9	99.5
8	2.0:1	1.5	45	1.1	89.9
9	2.0:1	2.0	55	0.7	95.0
K <sub>1</sub>	259.6	265.4	252.1	263.2	
K <sub>2</sub>	283.6	276.3	279.1	279.9	
K <sub>3</sub>	284.4	284.9	296.4	284.5	
R	24.8	19.5	44.3	21.3	

研究了影响VE 乙酸酯醇解的四个因素,并通过正交试验确定了制备VE 的最佳工艺条件:醇酯质量比2:1,反应温度65℃,反应时间2h,催化剂NaOH 用量为VE 乙酸酯质量的1.1%。

本实验建立了一条低成本、高产率制备VE 不饱和脂肪酸酯前体的路线,解决了原料问题,提供了一条切实可行的工业化路线,为今后VE 不饱和脂肪酸酯生产做好了准备。

#### 参考文献:

- [1] 雷炳福. α-生育酚酯类产品及其制备方法[J]. 西部粮油科技, 2003, (2):29-32.
- [2] EUGSTER C, EUGSTER C H, HALDEMANN W, et al. Preparation of biotenside esters and phosphatides with vitamins D and E as neoplasm inhibitors: WO, 9221670[P]. 1992-12-10.
- [3] KANBE N. Cosmetics containing tocopherols: JP, 61143311[P]. 1986-07-01.
- [4] DJERASSI D, SCHNURMAN E S. Moisturizing cosmetics containing α-tocopherol fatty acid esters: EP, 231777[P]. 1987-08-12.
- [5] 傅红, 裘爱泳. 鱼油脂肪酸乙酯化工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2004(5): 27-30.
- [6] KLINKESORN U, CHINACHOTIP, SOPHANODORA P. Chemical transesterification of tuna oil to enriched omega-3 polyunsaturated fatty acids[J]. Food Chemistry, 2004, 87: 415-421.
- [7] 周汉芬, 韦一良, 胡健华, 等. 樟树籽仁油醇解工艺研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(8): 53-56.