

# 红花油衍生多元醇的合成

闵犁园

(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830008)

**摘要:** 用两步法合成出绿色化学品红花油衍生多元醇, 即蔗糖酯。通过正交实验以及对各影响因素的考察, 优选出了酯交换反应的最佳合成方案。蔗糖: 红花油乙酯=1:0.8(mol:mol), 皂用量 15%, 催化剂用量为 2%, 反应温度 135℃, 反应时间 2h, 压力≤5mmHg。通过对产物进行 TLC 分析, 表明产物主要为红花油蔗糖单酯、二酯。采用红外光谱对产物结构进行表征。反应收率为 60%。

**关键词:** 红花油衍生多元醇; 酯交换; 绿色化学

## Synthesis of Safflower Oil Sucrose Esters

MIN Li-yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830008, China)

**Abstract:** Green chemical product - safflower oil sucrose have been are obtained by two-step approach. By means of orthogonal experiment, the optimum conditions of synthesis of sucrose fatty acid esters were obtained: sucrose: safflower oil fatty acid esters=1:0.8 (mol:mol), fatty acid soap 15% (wt), catalyst 2%, reaction temperature 135℃, reaction time 2h and reaction pressure≤5mmHg. Through analysis of TLC, the results showed that product was made of sucrose monoesters and sucrose diesters. SE structure was confirmed by IR spectroscopy with yields 60%.

**Key words:** safflower oil sucrose esters; interesterification; green chemistry

中图分类号: Q623.413

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)08-0200-03

红花油衍生多元醇是由红花油与乙醇反应生成脂肪酸乙酯后, 再与蔗糖反应即可得到, 也属于蔗糖酯类化合物。而蔗糖酯是一类非离子型表面活性剂, 与其他表面活性剂相比, 它有很多优点: 无味、无毒, 有优异的生物降解性和安全性, 而且还有护肤与润肤作用。由于其不会造成环境污染和其他不良影响。八十年代以来, 随着环境与可持续发展的意识被广泛接受, 蔗糖酯作为一种对环境友好的产品, 引起了其研究工作者的兴趣和重视。目前, 我国主要以溶剂法生产, 所以产品中残存有毒溶剂, 并且产品单一, 多为油溶性产品。

本课题采用无溶剂法合成蔗糖酯, 其研究的目的和意义(1)是顺应了绿色化学品的时代呼应。(2)是瞄准了新疆的资源优势。新疆是我国大型的红花种植基地, 每年都有大量的红花生产。另外新疆是大型的产糖基地。(3)是新疆的红花油中富含亚油酸, 含量高达 80%。亚油酸是人体必需脂肪酸, 是哺乳动物合成前列腺素和白三烯系列生物信息分子的必需起始原料, 因此有重要医疗和保健价值。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器和试剂

收稿日期: 2005-06-08

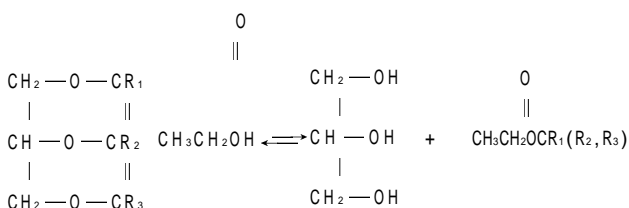
作者简介: 闵犁园(1969-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为有机化学。

- 的作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 187-189.
- [15] 祁黎, 李光吉, 宗敏华. 酶催化魔芋葡甘聚糖的可控降解[J]. 高分子学报, 2003, (5): 650-654.

- [16] 张文清, 夏玮, 徐欢, 等. 非专一性酶催化壳聚糖水解反应的特性[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(1): 44-48.
- [17] 金钦汉. 微波化学[J]. 北京: 科学出版社, 1999.

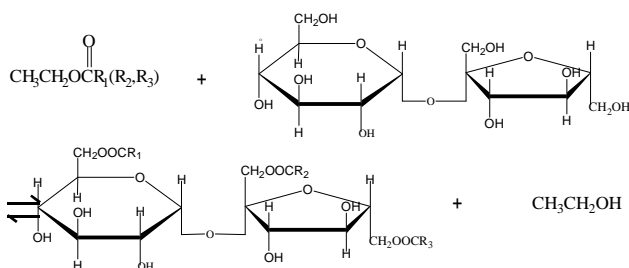
红外光谱仪 惠谱公司 机械电动搅拌器 上海实验用品总厂; 电子天平; 红花油 塔原红花油厂; 蔗糖(A.R.); 薄层层析硅胶 GF(60 型); 冰乙酸(A.R.); KOH(A.R.); 乙醇(A.R.); 1,2-二氯乙烷(A.R.); 乳化剂(A.R.); 催化剂(A.R.); 氯化钠(A.R.); 盐酸。

## 1.2 脂肪酸乙酯的制备



此反应是通过碱性醇解完成的, 根据文献<sup>[1][24]</sup>设计如下: 将干燥三口烧瓶置于恒温水浴中, 并装有搅拌器和回流装置, 向其中加入乙醇, 同时加入少量氢氧化钠, 搅拌使之完全溶解, 再向其中加入适量红花油, 继续搅拌, 反应进行60min后, 加入2.0N HCl, 使体系呈弱酸性。将产物转入分液漏斗中, 静置分层, 除去下层水相, 再用蒸馏水洗涤上层油相, 至中性为止。

## 1.3 蔗糖酯的制备



将1000ml 三颈烧瓶置于油浴中<sup>[3,4]</sup>, 装上搅拌器, 温度计和回流装置。按反应物配料加入乙酯, 催化剂(150目以上)和乳化剂(150目以上), 加热搅拌半小时后, 再加入蔗糖(150目以上), 减压抽出空气及原料中低沸点的物质, 待无气泡冒出时, 缓慢升温至135℃, 并使反应体系低于5mmHg的绝对压力。再反应2h即可完成。将粗产物降温至90~100℃, 然后进行分离提纯, 提纯后的产物经吸滤, 真空干燥即可得到产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脂肪酸乙酯的合成

本文采用红花油在乙醇钠的催化作用下, 与乙醇进行醇解反应, 生成长链脂肪酸乙酯。在采用碱性催化剂时, 醇解反应可在室温下进行。醇解反应是可逆反应, 为使反应趋向完全, 必须用过量的乙醇取代甘油, 乙醇用量一般为理论用量的2倍, 实践表明, 乙醇用量

超过理论用量的2倍时, 反应并没有显著加快的倾向。温度一般为60℃左右, 反应进行的很快, 转化率大于95%, 而且甘油会从油层中分离出来, 沉降在反应器的底部。

### 2.2 由乙酯合成红花油衍生多元醇(蔗糖酯)

本文采用无溶剂均相熔融法用不饱和长链脂肪酸乙酯与蔗糖进行酯交换反应, 生成蔗糖酯, 产物中还有乙醇产生, 为使反应趋向完全, 需要在反应过程中及时移出乙醇, 通过抽真空连续不断地除去乙醇以打破平衡, 促使反应向正方向进行, 故采用真空有利于反应。本实验维持压力≤5mmHg。

蔗糖含有三个较活泼的伯羟基, 反应产物主要是单酯、二酯和三酯的混合物。要获得较高单酯含量的产品, 可通过如下途径实现: (1)调节蔗糖/脂肪乙酯的摩尔比, (2)缩短反应时间(1h内)可在一定范围内增加产品中的单酯含量, 但这必须以降低转化率为代价。适当延长反应时间, 单酯含量会降低, 而产率有所增加。

### 2.3 TLC 分析结果

#### 2.3.1 脂肪酸乙酯的 TLC 分析结果<sup>[5,6]</sup>

采用青岛产 GeIH 薄层层析硅胶, 粒度200~260目。展开剂组成是石油醚:乙醚:冰醋酸=90:10:1(体积比)。展开好的薄板, 放入碘蒸气中, 观察现象, 并与标准文献值比较。结果如下:

红花油,  $R_f = 0.392$  (油脂标准文献值为0.400); 乙酯,  $R_f = 0.676$  (标准文献值为0.680)。

#### 2.3.2 蔗糖酯的 TLC 分析

采用青岛产 GeIH 薄层层析硅胶, 粒度200~260目。展开剂组成是氯仿:甲醇:醋酸:水=80:10:8:2(体积比)。

展开好的薄板, 经碘蒸气熏, 观察现象, 并与标准文献值比较。

各种酯化度的蔗糖酯标准品的  $R_f$  值如下: 一酯  $R_f = 0.1$ , 二酯  $R_f = 0.18$ , 实验值: 一酯  $R_f$  值=0.09, 二酯  $R_f$  值=0.168

产物中这两个酯斑点明显, 与标准品  $R_f$  值近似。因红花油中含有双键, 而标准品是饱和酯, 所以实验值比标准品的理论值均偏小。

### 2.4 红外光谱分析

产物经分离提纯后, 对所得产品一酯进行红外光谱分析。各吸收峰归属如下:

3351.77 $\text{cm}^{-1}$  为—CH 上的—OH 伸缩振动吸收峰;

3009.58 $\text{cm}^{-1}$  为—C=C—H 上的 C—H 伸缩振动吸收峰;

2922.78 $\text{cm}^{-1}$  为甲基上的 C—H 伸缩振动吸收峰;

1742.98 $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰为酯基上的 C=O 伸缩振动吸收峰;

# 香石竹红色素的提取研究

赵彦杰

(山东临沂师范学院农林学院, 山东 临沂 276003)

**摘 要:** 本文研究了香石竹红色素的树脂法提取工艺。通过 4 种树脂对香石竹红色素的吸附及不同洗脱剂对香石竹红色素解吸的比较研究, 结果表明, AB-8 树脂对香石竹红色素具有较高的吸附量, 用 50% 乙醇为洗脱剂得到的产品质量好, 色价高, 且 AB-8 树脂重复使用 20 次后吸附率仅降低 1.95%; 该色素溶于极性溶剂, 在酸性条件下, 呈鲜红色, 其耐光、热性较好。

**关键词:** 香石竹; 色素; 提取; 树脂

## Extracting Study on Red Pigment of Dianthus caryophyllus

ZHAO Yan-jie

(Agriforestry College, Linyi Normal University, Linyi 276003, China)

**Abstract:** This article studied extracting and absorbing the red pigment of *Dianthus caryophyllus* with different resins. The four kinds of resins were compared. The results showed that AB-8 resin had the best performance of absorbing the red pigment of *Dianthus caryophyllus*. In the course of desorbing the absorbed pigment 50% ethanol was optimal, AB-8 resin was selected during the experiment. After repeating 20 times, the absorption factor was only at a loss of 1.95%. The pigment could dissolve in polar solvent. Under the acidic condition, the pigment was fresh red and had a better resistance to light and hot.

**Key words:** *Dianthus caryophyllus*; pigment; extracting; resin

中图分类号: TS202

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2005)08-0202-03

近年来, 由于许多食用合成色素对人体有影响和危害, 因此人们越来越重视天然色素的开发和应用<sup>[1]</sup>。香

石竹 [*Dianthus caryophyllus*] 又名康乃馨, 为石竹科石竹属多年生草本花卉, 其花色鲜艳, 易于栽培, 是一种

收稿日期: 2005-06-15

作者简介: 赵彦杰 (1965-), 男, 副教授, 主要从事生物资源开发和利用的教学与研究工作。

1651.72 cm<sup>-1</sup> 为 C=C 伸缩振动吸收峰;  
990 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 羰基的特征吸收峰。

### 3 结 论

通过对红花油在碱性生产条件下的醇解反应, 制备出红花油脂肪酸乙酯 (乙酯含量大于 92%), 进一步采用均相熔融法由蔗糖与乙酯进行无溶剂酯交换反应, 两步就可制备出红花油衍生多元醇。通过正交实验及进一步对各影响因素的探讨, 得出最佳合成方案为, 蔗糖: 乙酯 = 1:0.8 (mol: mol), 皂用量 15% (以总重计), 催化剂用量为 2% (以总重计), 反应温度 135℃, 反应时间 2 h。

通过对优选出的条件进行验证, 可以得到反应收率大于 60% 的红花油衍生多元醇。

### 参考文献:

- [1] 武继礼. 红花油的深加工及其产业化生产 [M]. 新疆粮油科学研究所.
- [2] 仲崇立. 绿色化学导论 [M]. 化学工业出版社, 2000. 6.
- [3] 沈钟. 胶体与表面化学 [M]. 化学工业出版社, 2001. 1.
- [4] 张万福. 食品乳化剂 [M]. 中国轻工业出版社, 1993.
- [5] 王一尘. 蔗糖酯的合成与应用 [M]. 轻工业出版社, 1988.
- [6] 胡鹏, 胡建华. 蔗糖酯的研究与发展 [M]. 武汉食品工业学院学报, 1998, (2).