

硫酸高铈催化合成苹果酯-A 的研究

张富捐, 盛淑玲, 张翔宇

(许昌学院化学系, 河南许昌 461000)

摘 要:以硫酸高铈为催化剂, 通过乙酰乙酸乙酯和乙二醇反应合成了苹果酯, 研究了各有关因素对产品收率的影响。实验表明, 硫酸高铈是合成苹果酯的良好催化剂, 在酯醇物质的量比为 1:1.2, 催化剂用量为 0.3g/0.1mol 乙酰乙酸乙酯, 环己烷 8mL, 反应时间 2h 的条件下, 苹果酯的收率可达 93.1%。

关键词:硫酸高铈; 催化合成; 苹果酯

Abstract:Fructose was synthesized from ethyl acetoacetate and ethanediol using cerium sulfate as the catalyst. The factors influencing the synthesis were discussed and the best conditions were found out. The optimum conditions are: molar ratio of ethyl acetoacetate to ethanediol was 1:1.2, the amount of catalyst was 0.3g/0.1mol ethyl acetoacetate, and the reaction time was 2h. Cerium sulfate was a good catalyst for synthesizing fructose and the yield can reach up to over 93.1%.

Key words:cerium sulfate; catalytic synthesis; fructose

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2005)11-0142-02

苹果酯, 又名苹果酯-A, 化学名称为 2-甲基-2-乙酸乙酯基-1, 3-二氧杂环戊烷, 是一种具有新鲜苹果香气的新型香料, 香气温和纯正, 留香持久, 在果香型日用香精和食用香精中, 将起很大作用^[1-2]。因此, 新型催化剂的应用研究^[3-5]日渐增多, 但是缩短反应时间, 提高产品收率, 依然是有待解决的主要问题。我们采用硫酸高铈为催化剂, 对苹果酯的合成进行了研究, 结果表明, 本法反应时间短, 产品收率高, 催化剂可多次重复使用, 并且后处理简单, 对环境友好。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乙二醇、环己烷、硫酸高铈 为分析纯; 乙酰乙酸乙酯 为化学纯。

收稿日期: 2005-04-28

作者简介: 张富捐(1955-), 男, 副教授, 主要从事应用化学及催化合成研究。

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0511020500)。

FTS-2100 型红外光谱仪 美国 Bio-Rad 公司;
GC122 气相色谱仪 上海精密科学仪器有限公司;
2WJ 型阿贝折射仪 上海光学仪器五厂。

1.2 苹果酯的合成

缩合反应在配有温度计、分水器、回流冷凝管、电动搅拌器的三颈瓶中进行。反应时加入一定量的重蒸乙酰乙酸乙酯、乙二醇、环己烷以及催化剂。启动搅拌器, 电热套加热。控制反应温度回流一定时间后, 静置、冷却, 倾出反应液, 催化剂留在反应瓶中。将分水器中的水放出, 有机相合并, 经洗涤、干燥后加入少量驱逐剂, 油浴加热减压蒸馏, 收集 99~101℃/2.3kPa 的馏分(温度计未经校正), 即得产品, 称量计算收率。

2 结果与讨论

2.1 反应物配比对收率的影响

为了提高产品收率, 可采用一种反应物过量的方法。由于乙酰乙酸乙酯价格较贵, 并且在水中的溶解度较乙二醇小, 洗涤时难以除去, 故研究中采用乙二醇过量。实验固定乙酰乙酸乙酯为 0.1mol, 催化剂为 0.3g, 加入 8mL 环己烷做带水剂, 改变乙二醇的用量, 反应 2h, 考察不同反应物配比对收率的影响, 结果见表 1。

表 1 反应物配比对收率的影响

$n(\text{乙酰乙酸乙酯})$ $n(\text{乙二醇})$	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4	1:1.5
收率(%)	85.8	93.1	90.8	88.2	85.3

由表 1 可见, 增加乙二醇的用量有利于提高收率, 当酯醇物质的量比为 1:1.2 时, 收率达到 93.1%, 继续增加乙二醇的用量, 则收率降低。因此, 适宜的酯醇物质的量比为 1:1.2。

2.2 催化剂用量对收率的影响

固定乙酰乙酸乙酯用量为 0.1mol, 乙二醇用量为 0.12mol, 加入 8mL 环己烷作带水剂, 改变硫酸高铈的用量, 控制回流温度, 反应 2h, 考察催化剂用量对收率的影响, 实验结果见表 2。

表2 催化剂用量对收率的影响

催化剂用量(%)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
收率(%)	84.3	91.4	93.1	91.2	88.5

由表2数据可见,硫酸高铈对乙酰乙酸乙酯和乙二醇的缩合反应有良好的催化效果,0.1g的用量便可得到84.3%的收率。并且苹果酯的收率随催化剂用量的增加而增大,0.3g时可达93.1%,继续增加催化剂用量,收率下降,故适宜的催化剂用量为0.3g/0.1mol乙酰乙酸乙酯。

2.3 反应时间对收率的影响

固定乙酰乙酸乙酯用量为0.1mol,乙二醇用量为0.12mol,加入8mL环己烷作带水剂,硫酸高铈用量为0.3g,控制反应温度,改变回流时间,实验结果见表3。

表3 反应时间对收率的影响

反应时间(h)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
收率(%)	77.6	86.8	93.1	92.8	91.9

由表3数据可见,反应1.5h已有较高的收率,2h时收率可达93.1%,继续延长反应时间,收率变化不明显,考虑到工业生产的效率和降低能耗,故适宜的反应时间为2h。

2.4 催化剂使用次数对收率的影响

为了考查催化剂的重复使用效果,将每次反应结束后的体系采用倾析法分出有机相,催化剂留在反应瓶中,再加入反应物料:乙酰乙酸乙酯0.1mol、乙二醇0.12mol、8mL环己烷。按照前述方法继续反应,考查催化剂使用次数对收率的影响,实验结果见表4。

由表4数据可见,催化剂简单分离后,重复使用多次,收率仍然较高。上述实验结果,因采用倾析法分离,故催化剂损失较多,若改用蒸馏法,减少催化剂损失,则重复使用效果将更好。所以,硫酸高铈催化合成苹果酯活性高,效果好,可连续多次使用,在

工业上有较高的应用价值。

表4 催化剂使用次数对收率的影响

使用次数	1	2	3	4	5	6
收率(%)	93.1	91.0	89.6	87.5	85.5	84.1

2.5 产品的分析鉴定

制得的苹果酯为无色透明液体,具有令人愉快的苹果香气,沸点99~101℃/2.3kPa,含量≥98%(气相色谱分析), $n_D^{20}=1.4321$,与文献值^[6]基本相符。产品的红外光谱数据显示,1740cm⁻¹处为羰基强吸收峰,2984cm⁻¹、2891cm⁻¹处为C-H不对称伸缩振动吸收峰,1240cm⁻¹和1371cm⁻¹处为酯基伸缩振动吸收峰,1043cm⁻¹处为缩酮的特征吸收峰。红外光谱可以确认合成的产品为苹果酯。

3 结论

硫酸高铈催化乙酰乙酸乙酯与乙二醇的缩合反应活性好,时间短,收率高,污染小,对环境友好,且可多次使用,因而具有较高的工业应用价值,适宜的工艺条件为:酯醇物质的量比为1:1.2,催化剂用量为0.3g/0.1mol乙酰乙酸乙酯,环己烷8mL,反应时间2h,收率可达93.1%。

参考文献:

- [1] 何坚,孙宝国.香料化学与工艺学-天然、合成、调合香料[M].北京:化学工业出版社,1995.256~257.
- [2] 陈煜强.香料产品的开发与应用[M].上海:上海科技出版社,1994.6~10.
- [3] 杨仕豪,兰柳波,李移.苹果酯和苹果酯-B的合成研究[J].化学世界,1999(2):90~92.
- [4] 彭安顺.固载杂多酸催化合成苹果酯和苹果酯-B的研究[J].香料香精化妆品,2002(1):15~16,34.
- [5] 杨水金,余协卿,孙聚堂.磷酸掺杂聚苯胺催化剂催化合成苹果酯[J].精细化工,2004,21(5):349~351.
- [6] 刘树文.合成香料技术手册[M].北京:中国轻工业出版社,2000.354~355.

(上接第125页)

国轻工业出版社,1994.

[2] Edy Sousa de Brito, Nelson Horacio Pezoa Garcia, Allan Cesar Amancio. Use of a Proteolytic Enzyme in Cocoa (Theobroma cacao L.) Processing [J]. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2004, 47:553~558.

[3] R.J Redgwell, V Trovato, D Curti. Cocoa bean carbohydrates: roasting-induced changes and polymer interactions [J]. Food Chemistry, 2003, 80:511~516.

[4] 大连轻工业学院. 食品分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1990.

[5] 罗平.饮料分析与检验[M].北京:中国轻工业出版社,1992.

[6] Jens Adler-Nissen. Determination of the degree of hydrolysis of food protein hydrolysates by trinitrobenzenesulfonic acid [J]. Agric Food Chem, 1979, 27 (6):1256~1262.

[7] 王巧兰,郭刚,林范学.纤维素酶研究综述[J].湖北农业科学, 2004(3):14~19.

[8] Midnswi, Selamat Jinap, Saari Nazamid, Bakar Jamilah. Activation of remaining key enzymes in dried under-fermented cocoa beans and its effect on aroma precursor formation[J]. Food Chemistry, 2002, 78:407~417.