

# 微波辐射合成食品防腐剂富马酸单环己酯

李延<sup>1</sup>, 李丕高<sup>2</sup>

(1.西北大学分析科学研究所, 陕西 西安 710069; 2.延安大学化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

**摘要:**在微波辐射条件下,以环己醇和马来酸酐为原料、无水  $\text{AlCl}_3$  为异构催化剂合成食品防腐剂——富马酸单环己酯。利用熔点测定、红外光谱分析和元素分析对产品进行结构表征;采用单因素试验分别研究反应物质的量比、酯化反应温度与时间、异构化温度与时间、微波辐射功率和异构化催化剂用量对产物收率的影响。结果表明:微波辐射合成富马酸单环己酯的适宜条件为  $n(\text{环己醇}):n(\text{马来酸酐}):n(\text{AlCl}_3) = 1:1.2:0.0225$ ,微波辐射功率 700W,环己醇和马来酸酐的酯化反应温度 55℃、反应时间 30min、异构化温度 100℃、反应时间 25min,此条件下富马酸单环己酯的收率可达 78.84%。

**关键词:**微波辐射;食品防腐剂;富马酸单环己酯;环己醇;马来酸酐;无水氯化铝

## Microwave Radiation Synthesis of Food Preservative Mono-cyclohexyl Fumarate

LI Yan<sup>1</sup>, LI Pi-gao<sup>2</sup>

(1. Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** Mono-cyclohexyl fumarate (MCHF) was synthesized from cyclohexanol and maleic anhydride under microwave radiation using anhydrous aluminum chloride as the catalyst. The reaction products were structurally identified by means of melting point measurement, Infrared (IR) spectral analysis and elemental analysis. The effects of molar ratio of substrates, esterification temperature and time, isomerization temperature and time, microwave radiation power and isomerization catalyst dosage on MCHF yield were studied. The optimal reaction conditions were determined as follows: cyclohexanol/maleic anhydride/anhydrous aluminum chloride molar ratio 1:1.2:0.0225, microwave irradiation power 700 W, esterification temperature 55 °C, esterification time 30 min, isomerization temperature 100 °C, and isomerization time 25 min. Under such conditions, the yield of MCHF reached 78.84%.

**Key words:** microwave radiation; food preservative; mono-cyclohexyl fumarate; cyclohexanol; maleic anhydride; anhydrous aluminum chloride

中图分类号: O657.36

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2011)16-0375-04

富马酸二甲酯曾被认为是最有前途的化学防腐剂,二十世纪末很多人热衷于探讨新的合成工艺路线,以提高其产率<sup>[1-2]</sup>。但因为其具有刺激性,我国已于2000年禁止其在食品中使用,所以研究热点转为以富马酸为母体的防腐剂的开发与研究<sup>[3]</sup>。富马酸单酯是一类新型的食品化学防腐剂,具有低毒、高效、使用不受pH局限、无残留等优点<sup>[4]</sup>,其中富马酸单环己酯(mono-cyclohexyl fumarate, MCHF)被很多欧美企业所需求。目前在世界范围内,富马酸单环己酯的产量很小。富马酸酯的合成方法主要有传统法和改进法两种:传统合成法是用无机酸作催化剂,使富马酸与醇直接酯化而得,

此合成法虽然具有操作简单、产品收率较高的优点,但也存在着原料价格较贵、设备腐蚀严重、三废处理困难等严重不足<sup>[4-5]</sup>。闫澍等<sup>[6]</sup>采用的两步一釜法,即以马来酸酐和环己醇为原料、无水  $\text{AlCl}_3$  为异构催化剂,合成了富马酸单环己酯。该合成方法虽然克服了传统方法在设备腐蚀和三废处理等方面的缺点,但仍存在着反应时间长(6h)、产物收率较低(73.8%)等不足。目前,人们利用微波辐射技术已成功进行许多有机合成的研究<sup>[7-9]</sup>,且该技术具有反应时间短和收率高等优点。但在微波辐射下合成富马酸单环己酯的研究至今未见报道。

本实验在参阅相关文献<sup>[6]</sup>的基础上,以环己醇和顺

收稿日期: 2010-10-20

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2010JQ2013); 陕西省教育厅专项科研项目(09JK759)

作者简介: 李延(1979—),男,副教授,博士,主要从事生物电分析化学、电化学合成研究。E-mail: yanli@nwu.edu.cn

丁烯二酸酐(马来酸酐)为原料、无水  $\text{AlCl}_3$  为异构催化剂,在微波辐射下合成了食品防腐剂富马酸单环己酯;考察原料配比、酯化反应温度与时间、异构化温度与时间、微波辐射功率和异构化催化剂用量对产物收率的影响,确定适宜的合成条件。

## 1 材料与方 法

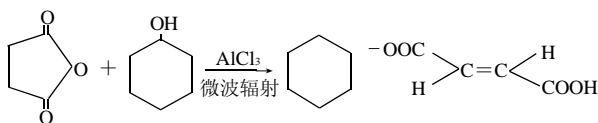
### 1.1 材料、试剂与仪器

马来酸酐(AR) 西安化学试剂厂;环己醇(AR) 天津市化学试剂六厂三分厂;无水  $\text{AlCl}_3$ (AR) 天津市化学药品试剂有限责任公司;无水乙醇(AR) 西安三浦精细化工厂。

微波催化合成/萃取仪 北京祥鹤科技发展有限公司;XF-4 显微熔点测定仪 北京电光科学仪器厂;IR Prestige-21 型红外光谱仪 日本岛津仪器公司;Vario EL III 型元素分析仪 德国艾乐曼元素分析系统公司;JJ500 型精密电子天平 美国双杰兄弟集团有限公司。

### 1.2 富马酸单环己酯合成方法

合成富马酸单环己酯的反应式为:



在装有磁力搅拌、回流冷凝管的三颈烧瓶中,加入 10.0g(0.1mol)环己醇和 11.8g(0.12mol)马来酸酐。在微波功率为 700W 条件下,55℃ 搅拌至固体全部溶解,并在此条件下反应 30min,然后冷却至室温,向烧瓶中加入 0.30g(0.00225mol)无水  $\text{AlCl}_3$ ,加热搅拌,100℃ 反应 25min,最后向反应瓶中加入 10mL 无水乙醇,搅拌、趁热过滤。将滤液静置冷却过夜,有大量的白色固体析出,经抽滤、干燥得到白色针状富马酸单环己酯 15.6g,收率 78.84%。通过测定熔点、红外光谱和元素分析对产品进行结构表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 产物表征

用熔点显微双目测定仪测得产品的熔点为 81~82℃(温度计未校正,文献值为 80~82℃)。用红外光谱仪对其进行红外光谱分析,结果见图 1。其中,主要基团的红外特征吸收( $\text{cm}^{-1}$ )为:2939~2559(固体二缩合羧酸的 O—H 伸缩振动吸收峰),1417、933(羧酸 O—H 的弯曲振动吸收峰),1689(羧酸二缩合体 C=O 的伸缩振动吸收峰),1712(酯 C=O 的伸缩振动吸收峰),1232(酯 C—O 的伸缩振动吸收峰),1645(C=C 的伸缩振动吸收

峰),3072(双键碳上的 C—H 伸缩振动吸收峰),1417(双键碳上的 C—H 弯曲振动吸收峰),1273、889(环己基的骨架伸缩振动吸收峰),1452(—CH<sub>2</sub> 的 C—H 弯曲振动吸收峰)与富马酸单环己酯的结构相符合。用元素分析仪对其( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ )进行元素分析, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  元素分析理论值为 C 60.59%(实测值 60.57%)、H 7.12%(实测值 7.13%)、O 32.29%(实测值 32.25%)。

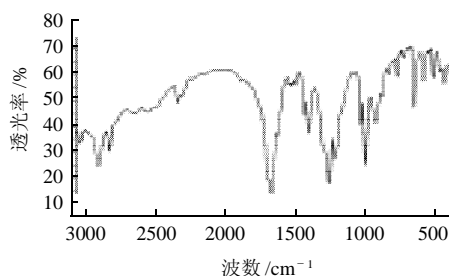


图 1 产物的红外光谱

Fig.1 IR spectrum of reaction products

### 2.2 环己醇和马来酸酐的物质的量比对产物收率的影响

采用 1.2 节方法,加入 10.0g(0.1mol)环己醇和一定量的马来酸酐,在微波功率 500W、酯化反应温度 50℃、酯化反应时间 20min 条件下,加入 0.20g(0.0015mol)异构催化剂无水  $\text{AlCl}_3$ 、异构化反应温度 90℃、反应时间 20min,通过改变马来酸酐的加入量考察环己醇和马来酸酐的物质的量比对产物收率的影响,结果见图 2。可以看出,随着马来酸酐加量的增大,产物收率也随之增加, $n(\text{环己醇}):n(\text{马来酸酐})=1:1.2$  时,产物收率最高。继续增大马来酸酐的用量后,产物收率反而逐步降低,这可能是因为过量未反应的马来酸酐(已转化成马来酸)会增大产物的分离损耗造成的。因此, $n(\text{环己醇}):n(\text{马来酸酐})=1:1.2$  时较为适宜。

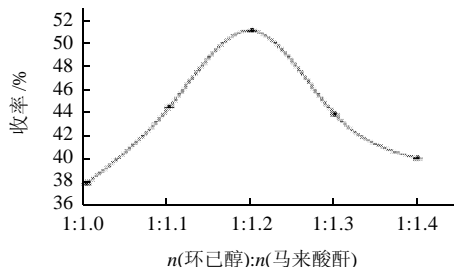


图 2 环己醇和马来酸酐的物质的量比对产物收率的影响

Fig.2 Effect of cyclohexanol/maleic anhydride/anhydrous aluminum chloride molar ratio on MCHF yield

### 2.3 酯化反应温度对产物收率的影响

加入 11.8g(0.12mol)马来酸酐,其他条件同 2.2 节,考察酯化反应温度对产物收率的影响,结果见图 3。可

以看出,随着温度的升高,产物收率增大,当反应温度达到 55℃时,产物收率最高。但若继续升高温度,产物收率则显著降低,这可能是因为温度过高会加剧环己醇的氧化和酯的水解造成的。因此,酯化反应温度以 55℃为宜。

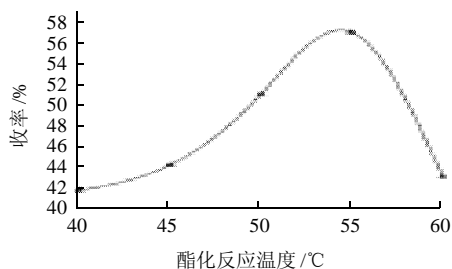


图3 酯化反应温度对产物收率的影响

Fig.3 Effect of esterification temperature on MCHF yield

#### 2.4 异构化反应温度对产物收率的影响

酯化反应温度 55℃,其他条件同 2.3 节,考察异构化反应温度对产物收率的影响,结果见图 4。可以看出,异构化反应温度达到 100℃时产物收率最高,当温度继续升高时产物收率反而降低。因为异构化反应温度高于 100℃,会产生较多的白色粉末状副产物,致使产物收率降低。因此,异构化反应温度以 100℃为宜。

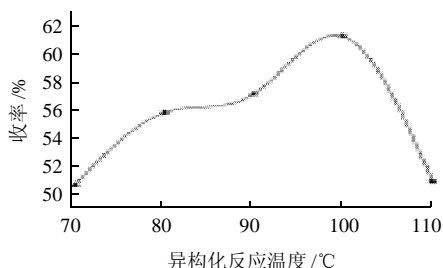


图4 异构化反应温度对产物收率的影响

Fig.4 Effect of isomerization temperature on MCHF yield

#### 2.5 微波辐射功率对产物收率的影响

异构化反应温度 100℃,其他条件同 2.4 节,考察微波辐射的功率对产物收率的影响,结果见图 5。由图 5 可知,产物收率随微波辐射功率的增大而逐步升高,这是因为高功率的微波对反应物分子的内加热效率高、升温速度快,有效反应时间比较长,故使产物收率逐步升高,但因微波催化合成/萃取仪的技术指标所限,本实验的最高功率只达到 700W。根据经验,微波辐射功率不是越高越好,一般情况下,微波辐射功率过高,会引发副反应而使产物收率降低。因此微波辐射功率确定 700W。

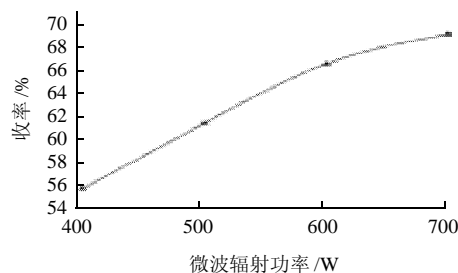


图5 微波辐射功率对产物收率的影响

Fig.5 Effect of microwave radiation power on MCHF yield

#### 2.6 异构化试剂用量对产物收率的影响

微波辐射功率 700W,其他条件同 2.5 节,考察无水 AlCl<sub>3</sub> 用量对产物收率的影响,结果见图 6。可以看出,随着异构化试剂的增加,产物的收率也随之增加,当异构化试剂超过 0.30g 时,产物收率降低,这主要是由于异构化试剂的用量过多时,副反应也随之增多,致使产物收率反而降低。所以,异构化试剂的用量选 0.30g 较为适宜。

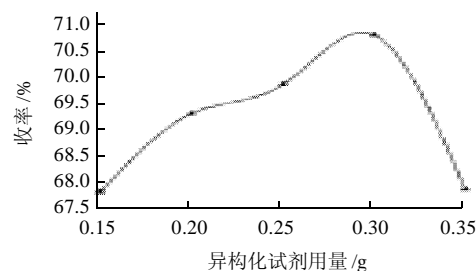


图6 异构化试剂用量对产物收率的影响

Fig.6 Effect of isomerization catalyst dosage on MCHF yield

#### 2.7 酯化反应时间对产物收率的影响

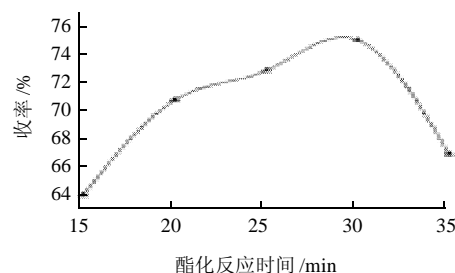


图7 酯化反应时间对产物收率的影响

Fig.7 Effect of esterification time on MCHF yield

加入 0.30g(0.00225mol)异构化试剂无水 AlCl<sub>3</sub>,其他条件同 2.6 节,考察酯化反应时间对产物收率的影响,结果见图 7。可以看出,随着酯化反应时间的延长,产物收率明显升高,当酯化时间为 30min 时产物收率最

高, 若再延长酯化反应时间, 产物收率则明显降低。所以, 酯化反应时间以 30min 为宜。

### 2.8 异构化反应时间对产物收率的影响

酯化反应时间 30min, 其他条件同 2.7 节, 考察异构化反应时间对产物收率的影响, 结果见图 8。可以看出, 随着异构化反应时间的延长, 产物收率明显升高, 当异构化时间在 25min 时产物收率最高, 若继续延长异构化时间产物收率反而降低, 这主要是因为异构化反应时间过长, 会引起产物水解等副反应, 导致产物收率降低。因此, 异构化反应时间为 25min 时最适宜。

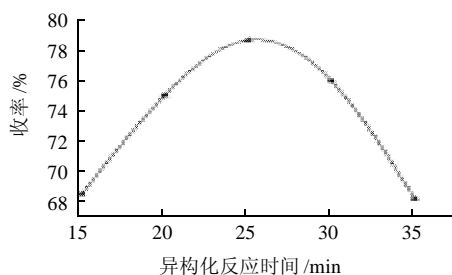


图 8 异构化反应时间对产物收率的影响  
Fig.8 Effect of isomerization time on MCHF yield

### 2.9 实验重现性及其与文献实验结果的比较

表 1 重现性及其与文献实验结果的比较

Table 1 Repeatability of the synthesis method and its comparison with the traditional heating method

方法	加热方式	合成时间 /min	收率 /%
文献[6]	传统	360	73.8
1	微波	55	78.03
2	微波	55	78.84
3	微波	55	79.09
4	微波	55	79.60

在上述优化条件下进行 4 次重现性实验, 结果见表 1。可以看出, 该方法的重现性很好, 平均收率为 78.87%, 最高可达 79.60%。与文献[6]比较, 反应时间缩短了约 84.70%, 产物收率提高了约 7%。

### 3 结 论

在微波辐射下合成食品防腐剂富马酸单环己酯的较佳工艺条件为  $n(\text{环己醇}):n(\text{马来酸酐}):n(\text{AlCl}_3)=1:1.2:0.0225$ 、微波辐射功率 700W、酯化反应温度 55℃、酯化反应时间 30min、异构化反应温度 100℃、异构化反应时间 25min。在此条件下, 富马酸单环己酯的收率达 78.84%。该合成法具有反应时间短、操作简便、产物收率高等特点, 具有一定的工业应用前景。

### 参考文献:

- [1] HUHTANEN C N, TRENEHARD H, McCAFFREY M L. Inhibition of Clostridium botulinum in comminuted bacon by shortchain alkynoic and alkonioic acids and esters[J]. Journal of Food Protection, 1985, 48: 570-573.
- [2] ISLAM M N. Inhibition of mold in bread by dimethyl fumarate[J]. Journal of Food Science, 1982, 47(5): 1710-1712.
- [3] 熊家林, 张晰. 饲料添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [4] 黄儒侠. 新型防腐剂富马酸单甲酯[J]. 中国饲料, 1998(13): 32.
- [5] 郑超, 王萍, 张宏志, 等. 富马酸单甲酯制备工艺的改进[J]. 化学世界, 2004, 37(4): 207-209.
- [6] 闫澍, 殷德宏. 富马酸单环己酯的合成研究[J]. 辽宁化工, 2007, 36(1): 20-22.
- [7] KAPPE C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(46): 6250-6284.
- [8] KAPPE C O, DALLINGER D. Controlled microwave heating in modern organic synthesis: Highlights from the 2004 — 2008 literature[J]. Mol Divers, 2009, 13(2): 71-193.
- [9] 李延, 李丕高. 微波辐射合成对氨基苯甲酸苄酯[J]. 石油化工, 2010, 39(7): 795-798.