

椰油酰基肌氨酸钠的合成及分析

夏咏梅 王树英 范 军 谢碧蕊
(无锡轻工大学化学工程系, 无锡, 214036)

邱 峰
(浙江省轻工业学校, 杭州, 310015)

摘要 报导了标题物的合成、分析方法及其表面物理化学性质, 并探索了以氯乙酸为起始剂合成中间体肌氨酸钠的工艺条件。

关键词 氨基酸; 表面活性剂; 合成; 分析/ 肌氨酸; 椰油酰基肌氨酸钠

中图分类号 TQ 226. 36

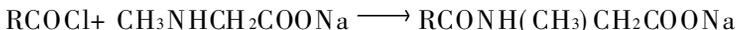
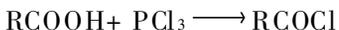
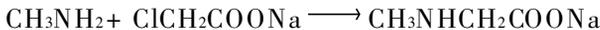
0 前 言

N-脂肪酰基肌氨酸钠由于其优良的表面活性及低刺激性、低毒性, 被广泛用于低刺激性洗涤剂、化妆品、牙膏和食品中, 也可用于丝绸染整、防锈添加剂、金属加工、矿物浮选与石油开采等工业。其中, N-十二酰基肌氨酸钠的表面张力及润湿性与渗透剂 JFC(脂肪醇聚氧乙烯醚)相仿^[1], 泡沫力优于牙膏中常用发泡剂 K₁₂(十二烷基硫酸钠)^[2], 且比 K₁₂低毒低刺激, 还兼有 K₁₂所不具备的抗龋齿性。它的细腻稳定且丰富的泡沫及其与其它配料的广泛配伍性是其它现有表面活性剂所缺乏的。美国、日本和德国近 10 年来将其大量投入使用, 并以高出原料成本多倍的售价行销中国。国内这方面的研究和生产进展缓慢, 至今未形成规模。其主要原因, 一是由于国外合成肌氨酸钠大多以氢氰酸、甲醛和一甲胺反应制备, 这对国内的小试研究而言很难实现, 且就国情而言, 今后放大生产的安全性也成问题。二是经检索 CA 发现, 肌氨酸的分析方法或是以 TLC 定量或是借助于氨基酸自动分析仪分析。前者费时费力且精度低, 后者一般单位无此条件且费用昂贵, 除此以外尚缺少简便易行的定量方法, 这无疑使肌氨酸或肌氨酸钠中间体合成工艺研究陷入困境。三是酰基肌氨酸钠受其结构决定, 是一种较为特别的阴离子表面活性剂, 在采用公认的阴离子表面活性剂分析法——混合指示剂法或亚甲蓝法作两相对抗滴定时, 其行为酷似反应副产物皂, 用国外酰基肌氨酸钠产品说明上推荐使用的方法测定的活性物含量, 其实是酰基肌氨酸钠和皂的总含量。

为了降低原料成本及毒性, 为今后的研究提供一定的经验积累, 作者以氯乙酸为原料, 对肌氨酸钠的合成工艺作了探索性试验, 随后以椰油酸为起始原料合成了椰油酰基肌氨酸

钠。本文中报导了终产品的定量分析方法和表面物理化学性能,用文中报导的分析方法,可同时测出合成产品中酰基肌氨酸钠含量和皂含量。

本文中采用的合成路线如下:



其中,RCOOH 为椰油酸。

1 实验

1.1 实验原料

椰油酸(工业级);三氯化磷(CP);一甲胺(工业级,40%水溶液);氢氧化钠(CP);氯乙酸(CP)。

1.2 肌氨酸钠的合成

等摩尔氯乙酸与氢氧化钠中和制备氯乙酸钠水溶液,中和温度控制在 40 以下。在实验室压力容器中将上述水溶液与一甲胺水溶液按一定比例混合,控制在一定温度下密封搅拌反应若干时间后中止反应,脱除过量一甲胺,取样分析反应完成程度。

1.2.1 时间对得率的影响 取 1mol 制备好的氯乙酸钠溶液与 5mol(387.5g)40%的一甲胺混合,在 80 下密封搅拌反应。在一定时间间隔内取样分析,观察反应时间对肌氨酸钠得率的影响,结果见图 1。

反应得率-时间曲线在文中所拟的实验条件下,于 4h 处出现一峰值,随反应时间继续延长,此峰值消失。这可能是由于原料氯乙酸钠或产物长期受热水解的缘故。

1.2.2 温度对得率的影响 取 1mol 制备好的氯乙酸钠溶液与 3mol(232.5g)40%的一甲胺混合,在不同反应温度下密封反应 5h。温度对得率的影响见图 2。

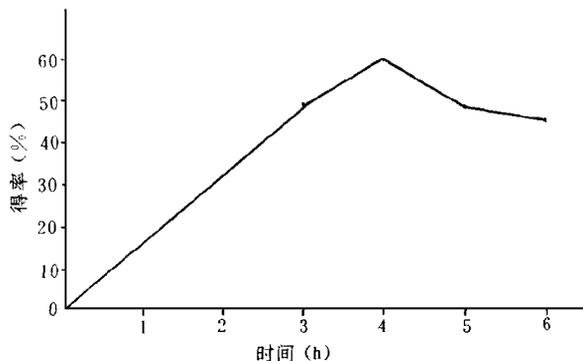


图 1 反应时间与肌氨酸钠得率的关系

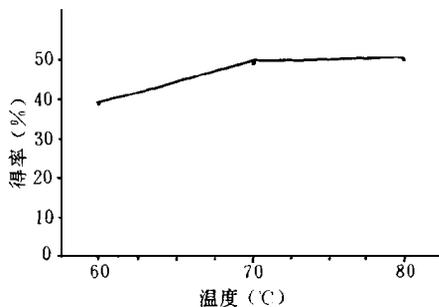


图 2 温度与肌氨酸钠得率的关系

由图 2 可见,随反应温度升高,产品得率增大,在 70~80 间得率上升减缓。我们曾试验不同反应温度对碱性条件下氯乙酸钠水解速度的影响,从氯乙酸钠水解速率曲线可知,85 时其水解速率突然加大。同时,通过对肌氨酸钠合成体系中无机氯含量的测定,可知在高温条件下反应结束时体系中几乎没有残存的氯乙酸钠,这意味着未转化成肌氨酸的氯乙酸钠在此条件下已全部或几近全部水解。因此,合成肌氨酸钠的反应温度不宜超过 85。

1.2.3 摩尔比对得率的影响 取 1mol 制备好的氯乙酸钠溶液按 1 : 1.05 ~ 1 : 5 的不同比例与一甲胺混合, 在 70 ~ 80 °C 下密闭反应 4h, 结果见图 3。

肌氨酸钠的转化率随一甲胺浓度增大而上升。当氯乙酸钠与一甲胺摩尔比由 1 : 4 上升到 1 : 5 时, 转化率上升趋势已减缓。由于实验室压力容器的限制, 难以进行进一步的试验。

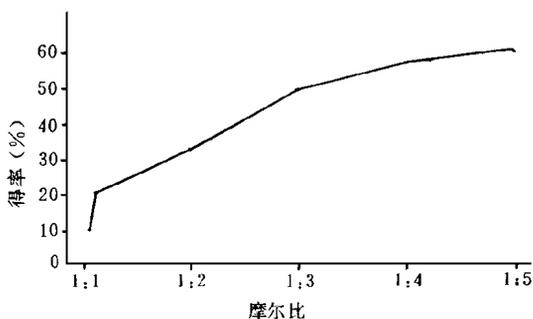


图3 摩尔比与肌氨酸钠得率的关系

1.3 椰油酰氯的合成

2.5mol 椰油酸熔融后置于三颈瓶中, 搅拌升温至 70 °C。在 1.5h 内滴加入 515.6g (3.75mol) 三氯化磷。继续搅拌反应 4h。将反应产物置于分液漏斗中分去下层亚磷酸, 上层酰氯不经纯化即可用于下步合成。

1.4 椰油酰基肌氨酸钠的合成

4.55g (0.05mol) 肌氨酸钠溶于水后置于被冰浴冷却的三颈瓶中。在搅拌下同时向瓶中滴加 10.9g (0.05mol) 椰油酰氯和含 2.1g (0.05mol) 氢氧化钠的水溶液, 滴加时间约 25min。氢氧化钠的滴加速度以体系 pH 值维持在 9 ~ 11 为度。滴加完毕后继续搅拌反应 2h 即可。测得转化率 82%。产物的红外光谱见图 4。

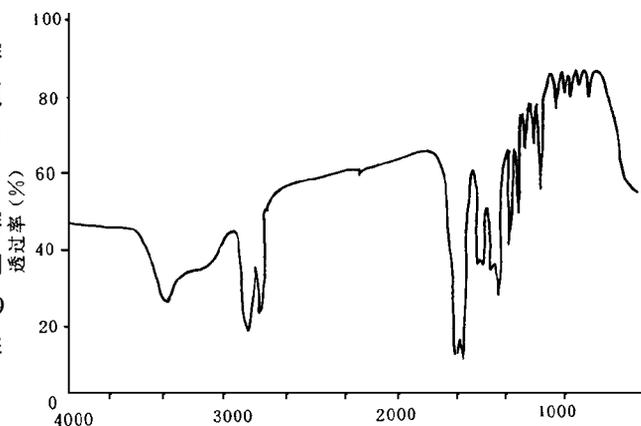


图4 椰油酰基肌氨酸钠的红外光谱

1.5 椰油酰基肌氨酸钠的分析

如前所述, 酰基肌氨酸钠有别于一般的阴离子表面活性剂, 在混合指示剂或亚甲蓝指示剂存在下用阳离子表面活性剂两相滴定时, 很难或不能判别终点。我们在实验中建立了如下分析方法, 以同时测定出反应粗产品中皂和酰基肌氨酸钠的含量:

- 1) 用酸化-萃取-重量法测定粗产品中皂含量。
- 2) 用溴甲酚绿-海明阳离子两相滴定法测定粗产品中总活性物含量。
- 3) 由上述两项差值推算粗产品中酰基肌氨酸钠含量。

1.5.1 皂含量测定

1) 试剂 石油醚 (30 ~ 60 °C, AR); 乙醇 (95%, AR); 无水硫酸钠 (AR); 1% 酚酞指示剂; 0.1% 甲基橙指示剂; 0.25mol/L 硫酸溶液。

2) 测定 精确 5 ~ 10g 试样于 200ml 烧杯中, 加入 100ml 50% 乙醇水溶液溶解。以 0.1% 甲基橙指示, 用 0.25mol/L 硫酸调至变色, 然后转移至分液漏斗中。

在分液漏斗中加入 100ml 石油醚, 充分振荡后静置分层。将水层转移至另一分液漏斗中, 再用 25ml 石油醚萃取 2 次。合并石油醚层, 每次用 100ml 50% 乙醇洗至甲基橙指示剂

显中性。

醚层经硫酸钠干燥后, 挥去石油醚。在室温下吹入空气以除去残留石油醚, 然后称重。

3) 计算 按下式计算皂含量 A (mol %)

$$A = \frac{\text{萃取物残重}}{\text{脂肪酸分子量} \times \text{试样重}} \times 100$$

1.5.2 总活性物测定

1) 试剂 0.006% 溴甲酚绿指示剂; 磷酸缓冲液(300ml 0.065mol/L 磷酸二氢钠与 100ml 0.065mol/L 磷酸钠混合); 0.005mol/L 海明溶液。

2) 测定 精称 0.05 ~ 0.16g 试样, 用水溶解后转移至 100ml 容量瓶中, 用移液管移入 10ml 1mol/L 氢氧化钠溶液和 25ml 正丙醇, 稀释至满刻度, 混合均匀待用。

用移液管吸取 10ml 上述试样溶液至 100ml 具塞量筒中, 加入由 400ml 磷酸缓冲液与 0.8ml 溴甲酚绿指示剂及 80ml 正丙醇配制成的溶液 24ml, 再加 25ml 氯仿。用 0.005mol/L 海明溶液滴定, 接近终点时, 上层蓝色徐徐移向下层, 当上层无色时即为滴定终点。同时进行空白试验。

3) 计算 按下式计算总活性物含量 B (mol %):

$$B = \frac{(V - V_0)N}{1000 \times W} \times 100$$

式中: V 试样滴定用海明的体积(ml),

V_0 空白滴定用海明的体积(ml),

N 海明的浓度(mol/L),

W 试样称重(g)。

1.5.3 酰基肌氨酸钠含量 按下式计算粗产品中酰基肌氨酸钠的含量 C (%) :

$$C = (B - A) \times M$$

式中, M 为酰基肌氨酸钠的平均分子量。

1.6 椰油酰基肌氨酸钠的性能

表面张力用吊环法测定, 测定温度 20 , 溶液浓度 1g/L。

泡沫力按 QB511-79 测定, 2.5g/L 水溶液, 测定温度 40 , 水硬度 150mg/L。

润湿力按 HG2-380-80 测定, 温度 25 , 溶液浓度 1g/L。

以上测定的结果见表 1。

表 1 椰油酰基肌氨酸钠的性能

表面张力 (N/m)	起始泡沫/5min 后泡沫 (cm)	润湿力 (S)
0.026	180/180	40

2 讨 论

中间体肌氨酸的分析方法一直是实验中的一个难题。我们曾采用氨基酸自动分析仪跟踪分析, 将测得得率大于 90% 的肌氨酸钠中间体用于后步酰胺化反应。但实验结果表明此得率数据显然偏高, 以致后步反应化学计量比发生严重偏差。因此我们建立了一种新的化学分析法, 以经氨基酸自动分析仪分析得率达 90% 以上的样品进行校验, 发现相应于 90.5% 得率时, 化学分析法测得的得率仅为 49.6%。为了确认上述两种方法的准确性, 分别用两种方法对 CP 级肌氨酸样品进行测定, 结果表明化学分析法的偏差很小, 而仪器分析法的偏差很大, 从而证实了我们建立的化学分析法的准确性。有关肌氨酸的化学分析法, 将另文报导。

用氨基酸自动分析仪对标样水溶液测定可知,肌氨酸与水合茚三酮反应的产物UV吸收最大,最大吸收出现在570_{nm}处。而氨基酸自动分析仪第 通道的吸收值为540_{nm},因此应选用第 通道的数据。但是,使用氨基酸自动分析仪分析肌氨酸时出现如此大的偏差的原因尚待研究,估计与反应副产物及游离胺的存在有关,也可能是由于仪器参数引致。

目前国外工业化生产肌氨酸时,多采用以下路线,即由氢氰酸与甲醛及一甲胺反应^[1]



本文中提出的以氯乙酸为起始原料生产肌氨酸乃至酰基肌氨酸钠,是一条根据我国国情,快速发展酰基肌氨酸型产品的路子。由于目前采用的小试设备为全混釜式,不能满足特殊工艺要求,因而肌氨酸得率偏低。如能设计制造专用的外循环增压射流反应器,可望大幅度提高产品得率,且不涉及高危险性化学原料和操作,这一课题有待进一步研究。

酰基肌氨酸钠的泡沫几乎比现有各种表面活性剂的泡沫都丰富细腻且稳定。正是这一优点在其酰胺化反应时反而造成不便。由于酰胺化反应时体系粘度很大,整个反应器内都充满泡沫,对滴加进去的物料的均匀分散非常不利,从而延缓了酰胺化反应的快速进行,造成酰氯的水解并形成副产物皂。此外,肌氨酸是一种中性氨基酸,不同于谷氨酸一类的酸性氨基酸。试验中曾用丙酮-水体系代替水体系进行酰胺化反应,但得率仅略有升高,主要原因是因为丙酮的存在使泡沫略有降低,体系粘度稍减,物料接触充分而致,而非极性变化所致。因此,如果用单釜制备酰基肌氨酸钠,必须使物料分散得极其均匀,以减少酰氯水解。

本文中提出的一种分析酰基肌氨酸钠的定量方法,可分别得到样品中皂含量和酰基肌氨酸钠含量。通过对标样的分析测试,证明方法的准确性和重现性均令人满意。原则上该法适用于其它含皂的酰基氨基酸体系或类似体系,特别是当除皂以外的主成分性质与皂接近,不能直接用酸性条件下的两相滴定法单独测定时尤为有用。

参 考 文 献

- 1 李宗石,徐明新. 表面活性剂合成与工艺. 中国轻工业出版社,1993
- 2 丁·Roger Hart, J. Soc. Cosm. Chem. 1981, 31: 223
- 3 北原文雄. 无锡轻工大学访问演讲稿. 1992

Synthesis and Analysis of Sodium Coco-acylsarcosinate

Xia Yongmei Wang Shuying Fan Jun Xie Birui

(Dept. of Chem. Eng. Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Qiu Feng

(Zhejiang Institute of Light School, Hangzhou, 310015)

Abstract The preparation, analysis procedure and physicochemical properties of sodium coco-acylsarcosinate were reported. The synthesis conditions and process of intermediate sodium sarcosinate from cheoroacetic acid and mono-methylamine were tested and researched.

Key words aminoacids; surfactants; synthesis; analysis; sarcosine; sodium coco-acylsarcosinate