

N-月桂酰肌氨酸钠的合成与应用

李红¹ 黎四芳¹ 蔡兰珍²

(1.厦门大学化工系,厦门 361005;2.厦门市精化科技有限公司,厦门 361005)

摘要 N-月桂酰肌氨酸钠是一种新型的性能优良的氨基酸类表面活性剂,应用范围广泛,但国内还处于中试研发阶段,为此,综述了N-月桂酰肌氨酸钠的合成工艺、产品分析测试方法和应用领域的最新进展,为使实验室成果走向工业化提供参考。

关键词 N-月桂酰肌氨酸钠 肌氨酸钠 月桂酰氯 合成 应用

N-月桂酰肌氨酸钠是一种阴离子型氨基酸类表面活性剂,具有低毒、低刺激性、良好的生物降解性、较佳的配伍性以及抗菌性和抗蚀性等特点,广泛应用于日用化学品、食品、金属加工、矿物浮选、农药调配以及生物医药等众多领域。

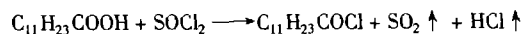
目前,N-月桂酰肌氨酸钠在国外已大量生产和广泛使用,如美国Dow公司生产的Hampoyl L-30产品,德国Hoechst公司生产的商品名Medialan产品,有含量30%的水剂和含量95%的粉剂等不同规格。而国内还处于中试研发阶段^[1],尚未工业化生产。据统计,目前国内对N-月桂酰肌氨酸钠的消费量超过1 kt/a,全部依赖进口。

1 N-月桂酰肌氨酸钠的合成工艺

合成N-月桂酰肌氨酸钠一般采用肖顿-鲍曼(Schotten-Baumann)缩合反应方法,由月桂酰氯和肌氨酸在碱性条件下制得N-月桂酰肌氨酸盐粗品,然后经无机酸酸化分离出不溶于水的N-月桂酰肌氨酸,再加碱中和成为N-月桂酰肌氨酸盐。此法的优点是原料易得,条件温和,操作简便,对设备的要求不高,副产物容易除去,易于实现工业化生产。

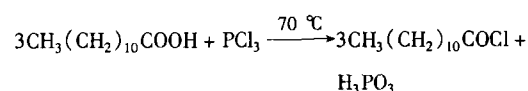
1.1 酰化反应

可用亚硫酸酰氯与月桂酸在75~90℃下反应合成月桂酰氯,因反应生成的副产物均是气体,故产品容易提纯,收率约80%。反应式为:



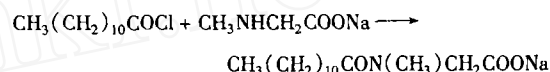
也可用三氯化磷与月桂酸在70℃下反应2.0 h,然后静置分层,除去下层的亚磷酸,上层进行减压蒸馏,收集144~146℃(2.4 kPa)的馏分,得到精制的月桂酰氯,收率可达95%。反应式

为:



1.2 缩合反应

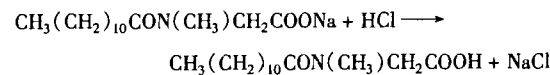
肌氨酸钠溶液与月桂酰氯进行缩合反应:



缩合反应需在碱性条件下进行,碱性太弱,不利于反应进行,但碱性太强又会加速酰氯水解,使产品不纯,因此必须严格控制反应体系的pH值,一般在9~11之间。常采用加入氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾等碱性物质以维持体系的pH值。同时,加入适量的有机溶剂可使反应迅速在水-有机溶剂界面完成,从而减少了月桂酰氯的水解,有利于提高产品的收率和纯度。

1.3 酸化反应

酰化反应一段时间后,将有机溶剂蒸出,原溶液用盐酸酸化至pH为1~2,使N-月桂酰肌氨酸钠转化为不溶于水的N-月桂酰肌氨酸,从而与水溶性杂质分离。再用乙酸乙酯提取产品,上层用去离子水洗至中性。蒸去乙酸乙酯后,用石油醚重结晶,得白色针状结晶的N-月桂酰肌氨酸产品,熔点45.2~45.8℃^[2]。反应式为:



Krems等^[3]在此基础上又加上热处理操作。反应混合物经无机酸酸化后,将其加热使酸化后

收稿日期:2003-12-29。

作者简介:李红,2000年毕业于石油大学,现为硕士研究生。

形成的胶状物熔化。冷却分层,油层再次酸化,并用热水洗涤,再次加热使其分层。这种方法即使大规模操作,也能达到90%以上的收率,纯度达到95%。Epstein^[4]提出,酸化过程中,溶液的pH值在5.5~7.0范围内时,副产物月桂酸钠会转化成月桂酸,而产物月桂酰肌氨酸钠仍是水溶性的,只需用合适的溶剂(如乙醚,石油醚)将月桂酸萃取出来,便可达到纯化产品的目的。用此方法可使最初4.8%的月桂酸钠含量降到0.5%。上述制得的N-月桂酰肌氨酸含有少量水分,干燥可采用真空旋转干燥设备^[5]。

1.4 成盐反应

将N-月桂酰肌氨酸用适量浓度的氢氧化钠水溶液中和以制成活性物含量30%的N-月桂酰肌氨酸钠液体产品。若要得到固体产品,可将N-月桂酰肌氨酸钠水溶液直接喷雾干燥,但设备投资较大。比较简便的办法是将N-月桂酰肌氨酸用乙醇溶解,加入等摩尔氢氧化钠的乙醇溶液,冷却结晶,抽滤烘干后得到N-月桂酰肌氨酸钠固体产品。最近,Crudden^[6]发明了N-酰基肌氨酸的无水中和法,即把N-月桂酰肌氨酸用固体氢氧化钠进行中和,使用高剪切力制得透明的纯月桂酰肌氨酸钠,将其冷却,迅速固化为脆固体。但此法因要使用高剪切力设备,对设备的要求很高。

Schotten-Baumann法制N-月桂酰肌氨酸钠在工业上获得应用。最近Woodbury^[7]提出一种制备N-酰基氨基酸碱金属盐的新方法,即在170~190℃和氮气保护下,由肌氨酸钠和月桂酸反应,可直接得到N-月桂酰肌氨酸钠。此法的优点是流程简单,环境友好,但存在着产品分离困难的缺点。

2 N-月桂酰肌氨酸钠产品分析测试方法

一般的阴离子表面活性剂可以在混合指示剂或亚甲基蓝指示剂存在下以阳离子表面活性剂两相滴定,但滴定N-月桂酰肌氨酸钠时,很难或不能判断终点。用溴甲酚绿两相滴定法分析可以得到很好的效果。混合指示剂或亚甲基蓝两相滴定均是在酸性环境中进行,会产生皂的水解,对于待测物中的皂含量无法确定。而溴甲酚绿两相滴定法是在碱性环境中,以阳离子表面活性剂滴定,

至溴甲酚绿指示剂的蓝色从上层待测液中转移到下层的三氯甲烷相中,即为终点,由此可得到总活性物的含量。

皂含量采用酸化-萃取-重量法测定,即将试样水溶液用过量的酸酸化,使皂完全分解,再用石油醚萃取,将多次萃取后的石油醚层合并,用无水硫酸钠干燥后,除去石油醚,残留物称重,便可计算皂含量。将所得总活性物的含量扣除其中的皂含量即得N-月桂酰肌氨酸钠的含量。

3 N-月桂酰肌氨酸钠的应用

3.1 日化产品领域

N-月桂酰肌氨酸钠多年来已广泛用作皮肤清洁剂、洗手液^[8]、香波^[9,10]和牙膏^[11]中,由于其具备脂肪酸皂和烷基磺酸盐两者的特点,除有良好的泡沫性外,对皮肤和头发都有亲和性,由酰胺基形成特殊的缔合体,具有螯合性能和抗氧化性能,对表皮渗透性好,并且能够抑制潜在的刺激性溶质如钠离子穿过人体皮肤的渗透,因此用后不会使皮肤粗糙,并能吸附在头发上使头发柔软易梳理。新型的防晒霜配方中加入了月桂酰肌氨酸钠,使得p-氨基苯甲酸功效增加。另外气溶胶剃须泡沫以月桂酰肌氨酸钠作基料有很好的润湿性,并对剃刀和产品容器有抗腐蚀性^[12]。

N-月桂酰肌氨酸钠具有抗菌、抗酶作用,在口腔清洁剂中应用颇多^[13,14]。0.25%的N-月桂酰肌氨酸钠可有效抑制人体唾液的细菌生长,0.5%的N-月桂酰肌氨酸钠能在5.0 min内杀死唾液中90%细菌,而且能牢固地吸附在牙斑上,长久保持活性。

3.2 食品领域

N-月桂酰肌氨酸钠也大量用于食品行业。0.2% N-月桂酰肌氨酸钠可以使植物油和可可粉涂层的糖果香气不溢出,防止臭味滋生;同时由于其具有防酶作用,可防止食品和饮料在贮存时发酵和腐败^[15,16]。食物添加剂加入0.1%~1.0%的N-月桂酰肌氨酸钠可抑制碳水化合物中酸性物质发酵留在龋齿中^[16]。由于N-月桂酰肌氨酸钠的抗静电和防雾作用,可用于食品包装袋、塑料等薄膜制品中^[17]。

3.3 生物医药领域

近年来,N-月桂酰肌氨酸及其盐在药物制

品和生化研究等领域的应用也有了很大的发展。在眼药水(或眼膏)中加入 *N*-月桂酰肌氨酸钠,可提高其安全性和稳定性,增加其抗菌能力和舒适性^[18]。Chin 等^[19]指出, *N*-月桂酰肌氨酸钠可以提高维生素 E 的水溶性,以利于人体吸收; Miles Laboratories^[20]公司指出,在测定葡萄糖含量时加入月桂酰肌氨酸钠作为稳定剂,可用于糖尿病的诊断,灵敏度很高; Santanu^[21]以 DNA 作探针,对疟原虫进行检测时,将 *N*-月桂酰肌氨酸钠用作细胞溶解溶液; Kippert^[22]在测定啤酒酵母菌渗透过程中半乳糖苷酶的活性实验时,在缓冲溶液中加入 0.2% 的月桂酰肌氨酸钠使实验结果的准确性和重现性都比使用十二烷基硫酸钠效果好,且对于新鲜和冷冻样品的测定都适用; Marchianl^[23]等研究了用月桂酰肌氨酸钠从嗜热菌种提取小分子量的 RNA 的改进方法。

3.4 其他领域

在工业循环水处理中, *N*-月桂酰肌氨酸钠是高效的阳极缓蚀剂,其缓蚀作用优于钼酸钠,与钼酸钠组成的复合缓蚀剂的缓蚀效果明显,且具有一定的抗温与抗浓度波动能力和很高的抗氯能力^[24]。*N*-月桂酰肌氨酸钠加入汽油和润滑油中是很好的油溶性防锈剂,且在肌氨酸系列表面活性剂中,防锈效果优于油酰肌氨酸盐和硬脂酰肌氨酸盐^[25],近年来已用于金属加工和石油开采中。同时它亦是燃料油的热稳定剂、燃烧促进剂等^[26]和性能优良的矿物浮选剂^[27]。另外,还用于颜料^[28]、皮革处理^[29]等领域。

4 结束语

N-月桂酰肌氨酸钠是一种性能优良、应用广泛的阴离子型氨基酸类表面活性剂,国内市场潜力巨大,急需进一步研究开发,使实验室成果走向产业化,以填补国内生产空白。

参考文献

- 1 卢云,陈燕妮,吴昊等. 精细化工, 2001, 18(4): 198 ~ 200.
- 2 Jungermann E, Gerech J F, Krems I J. *J Am Chem Soc*, 1956, 78, 172 ~ 174.
- 3 Krems Irving Joseph, Fort Lee N J. Preparation of Fatty Acyl Derivatives of Amino Acids. US 2729657. 1956
- 4 Morton Batlan Epstein, Linden N J. Purification of *N*-higher Fatty Acid Amides of Lower Monoaminocarboxylic Acids. US 2881193. 1959
- 5 Crudden Joseph J. Non - aqueous Neutralization of *N*- acyl Sarcosines. US 5386043. 1995
- 6 Colgate - Palmolive Company. Process for Drying Higher Fatty Acid Sarcosines. GB 857177. 1960
- 7 Richard P Woodbury Amherst, Roger R. Gaudette Litchfield et al. Preparation of Alkali Metal Acyl Amino Acids. US 5710295. 1998
- 8 Rudolph Schmolka Irving. Cleansing Composition and Method of Manufacture thereof, US 2982738
- 9 Zussman H W, Lennon W J. Acylated Amino Acids in Shampoos. *J Soc Cosmet Chemists*, 1995, 6: 407 ~ 15
- 10 Lang Edward W, Parran John J, Whyte Davidd. Cream Shampoo. US 2979465. 1961
- 11 Grewal Narinder S, Blaser Eric, Ambike Suhash. Dental Hygiene Compositions. US 4545979. 1985
- 12 吴晓光. 牙膏工业, 1999, 4: 66.
- 13 William James King. Oral Preparation for Inhibition of Dental Caries, US 2689170. 1954
- 14 Alexander Monick John, Solid sarcosinate particles and method of preparation thereof. US 2830064. 1958
- 15 Colten Frank P, Roxbury, Harry R, Di Pietro et al. Food Product. US 2796349. 1957
- 16 William James King, River Edge N J. Fermentable Carbohydrate Food Products. US 2772168. 1956
- 17 Anon. *Federal Register*, 1966, 31: 10122 ~ 10123
- 18 Czybulski Eva. Eye Make - up Remover with Improved Skin Compatibility. DE 19816039. 1999
- 19 Chiu Y C, Hwang H. *J Colloids Surf A*, 1994, 90(2/3), : 155 ~ 65
- 20 Miles Laboratories Inc. Analytical Material for the Determination of Glucose. Neth 6610864. 1967
- 21 Datta Santanu, Ayyanathan Kasirajan. Detection of Pathogens Using DNA Probes, GB 2242904. 1991
- 22 Fred Kippert. *FEMS Microbiology Letters*, 1995, 128: 201 ~ 206.
- 23 Marcello Marchianl. *Journal of Microbiological Methods*, 1995, 21: 217 ~ 223.
- 24 陈尚冰, 王静云, 张璐. 石油与天然气化工, 1997, 26(1): 50 ~ 54.
- 25 Spivack John D, Gardner Wesley M. Rust - preventive Properties of *N*- acyl Amino Acids in Petroleum Oil. *Am Chem Soc Du Petroleum Chem General Papers*, 1955, 33: 365 ~ 370
- 26 Thompson John W, Ownby James C, Kingsport Tenn. Thermal Stabilizers for Jet Fuels. US 3323884. 1967
- 27 Rudolf Lutz, Koln - Ehemfeld et. al. Method of Purifying Heavy Ferrosilicon Suspensions Employed for Sink - float Separation Processes. US 3052355. 1962
- 28 Otto Jensen. Method and Composition for Tinting Oil Water Base Paints. US 3353973. 1967
- 29 Holzinger Rudolph J, Whelam Georgem. Waterproofing of Leathers. US 2964425. 1960

Synthesis and Application of Sodium *N* - Lauroyl Sarcosinate

Li Hong¹ Li Sifang¹ Cai Lanzhen²

(1. Dept. of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005;

2. Xiamen Fine Chemical Technology Co., Ltd, Xiamen 361005)

Abstract Sodium *N* - lauroyl sarcosinate is a new type of amino acid surfactant with good performance. It is widely used in many fields, but it's still in the stage of research and development at home. Progress on the preparation, analysis and application of sodium *N* - lauroyl sarcosinate in recent years are reviewed in this paper to provide references for industrialization of the product from laboratory research.

Key Words sodium *N* - lauroyl sarcosinate, sodium sarcosinate, lauroyl chloride, synthesis, application

全球直链烷基苯市场前景堪忧

据位于纽约州的 NCS 咨询公司资深分析师 Max Negrin 称,2003 年全球直链烷基苯(LAB)市场需求为 2 300 kt, 预计未来 10 年全球 LAB 市场需求将以年均 2.9% 的速度增长, 这种需求的增长主要来自于市场对直链烷基苯磺酸盐(LAS)需求增长所致。在需求增长的同时, 全球 LAB 生产能力也将较大幅度地增加, 据统计, 2004 年全球 LAB 产能将增加 3.4% (约 100 kt/a), 总产能有望超过 3 000 kt/a。截止 2003 年末, 全球 LAB 产能分布如下: 北美为 546 kt/a, 拉美为 370 kt/a, 西欧为 540 kt/a, 东欧为 75 kt/a, 中东和非洲为 200 kt/a, 亚太地区为 1 200 kt/a。

据 LAB 生产商称, 过去的几年间, 由于新增产能纷纷投产, 再加上市场疲软, 导致全球 LAB 市场供过于求状况日趋严峻, 全球 LAB 生产装置开工率已低于 75% 的历史最低水平。Negrin 对全球 LAB 市场前景表示忧虑, 他指出: 由于北美和欧洲的 LAB 市场已趋于成熟, 因此对该地区未来 LAB 市场需求增长率并不看好, 预计最好的结果也只能达到该地区 GDP 增长率水平, 而亚洲(包括日本)市场对 LAB 的需求增长率虽然将高于全球平均水平, 未来 10 年有望达到年均 3.3% 的水平, 但是由于近几年来, 该地区的印度和中国大量新增 LAB 产能投入生产, 已经使得该地区的 LAB 生产装置开工率低于 80%。过去依赖于 LAB 进口的中国目前也基本上能自给自足, 而印度则已成为了 LAB 的出口国。不过在未来 5 年, 由于亚太地区的经济发展依然非常看好, 尤其是中国和印度仍将成为亚太经济发展的双驱动, 因此该地区的 LAB 装置开工率和市场需求将稳步增长, 但是该地区的供求状况将在 2005 年趋于平衡。

较低的装置开工率和较低的毛利水平已经在全世界范围内促成了一轮对 LAB 产能的合理配置。南非的萨索尔公司在 2003 年 7 月关停了其位于意大利 Porto Torres 的 100 kt/a 的 LAB 装置; 日本东京的协和发酵工业公司于 2001 年关闭了其位于日本市原的 40 kt/a 的 LAB 装置; 而亨斯迈公司也称如果 LAB 毛利继续下降, 公司将考虑逐步关停其位于德克萨斯州 Chocolate Bayou 的 180 kt/a 的 LAB 生产装置。

Negrin 指出, 随着即将到来的一批新增产能投产, 全球 LAB 生产装置的开工率将进一步下降。位于新德里的印度石油公司称其位于印度 Baroda 的 120 kt/a 的 LAB 装置将于今年第 3 季度投入生产, 此外中东在 2005 年以后也将有一批新建 LAB 装置投入生产。这些装置的相继投产将使得全球本已不妙的 LAB 市场前景更加堪忧。

庞晓华摘译自 Chemical Week, 2004, 166(4): 34