

## 研究快报

# 松香酰谷氨酸的合成及表面活性<sup>u</sup>



谢文磊

( 郑州工程学院化学化工系, 河南 郑州 450052)

XIE W L

**摘 要:** 松香酸与三氯化磷反应制得松香酰氯, 收率 85% 以上。松香酰氯与谷氨酸钠进行缩合反应合成了松香酰谷氨酸, 通过正交试验优化的合成条件为: 松香酰氯与谷氨酸摩尔比为 10.8, 反应温度 25~ 30 ℃, pH 7~ 8, 反应时间 2.5 h, 以丙酮与水体积比 1:1 为混合溶剂, 收率 84%。并对松香酰谷氨酸双钠的表面活性进行了测定。

**关键词:** 松香酰谷氨酸; 松香酸

中图分类号: TQ 423

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2001)02-0083-04

氨基酸系表面活性剂, 具有低毒、低刺激性、良好的抗菌性和可生物降解性等特点, 广泛应用于化妆品和洗涤剂等领域<sup>[1]</sup>。N-脂肪酰基谷氨酸及其盐类是氨基酸类表面活性剂的主要品种。松香是由天然松脂提炼制得, 其主要成分是松香酸。利用松香酸具有的活性基团, 可以合成一系列与天然脂肪酸类结构相似的表面活性剂, 这类表面活性剂一般有着良好的生态性能<sup>[2]</sup>, 具有良好的应用前景。本文利用松香和谷氨酸为原料, 经松香酸酰氯化、与谷氨酸缩合等反应合成了 N-松香酰谷氨酸表面活性剂, 并对其表面活性进行了测定。这项工作对于充分利用我国丰富的松香资源以及提供新型表面活性剂具有一定的实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

市售一级松香; 三氯化磷, 分析纯, 北京高利精细化学品有限公司; L-谷氨酸, 生化试剂, 湖州生物化学厂; 其他试剂均为分析纯。

pH-25 型酸度计, DDS-11A 型电导率仪, 美国 170-SX 傅里叶红外吸收光谱仪, 其他均为实验室常规仪器。

### 1.2 合成原理

<sup>u</sup> 收稿日期: 2000-08-09

作者简介: 谢文磊(1965-), 男, 河南南阳人, 副教授, 硕士, 主要从事再生资源化学化工研究。

1.2.1 松香酰氯化  $3\text{RCOOH} + \text{PCl}_3 \longrightarrow 3\text{RCOCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$  R: 松香酸骨架

1.2.2 缩合反应 
$$\text{RCOCl} + \text{NaOOCCH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_2}\text{CHCOONa} \xrightarrow[2.\text{HCl}]{1.\text{NaOH}} \text{HOOCCH}_2\underset{\text{NHCOR}}{\text{CH}_2}\text{CHCOOH}$$

除上述主反应外, 还可能存在松香酰氯的水解和松香酰氯与谷氨酸的羧基反应生成酐的两个副反应。这些反应(包括主反应)均属于亲核取代反应。一般来讲, 胺基中氮原子亲核性比  $\text{OH}^-$  和  $\text{COO}^-$  的亲核性强, 因此在反应体系中应以主反应为主。然而副反应的存在将降低酰胺化产品的产率和纯度, 并且增加分离的困难, 为此需控制反应条件, 使主反应顺利进行<sup>[3]</sup>。

### 1.3 合成方法

1.3.1 松香酰氯的合成 将研成粉末状的松香 0.1 mol 加入到绝对干燥的三口烧瓶中, 加热至 70~80 °C, 松香完全软化。在充分搅拌下缓慢滴加 0.05 mol 的三氯化磷, 控制反应温度至 70 °C。三氯化磷滴加完毕后, 再继续反应 3 h, 然后在 75~85 °C 下蒸出过量的三氯化磷, 弃去烧瓶中底层褐黄色沉淀物, 冷却后得到软化松香状的浅琥珀色松香酰氯, 收率为 85%~90%, 熔点 42~47 °C。

1.3.2 N-松香酰基谷氨酸的合成 将一定量的谷氨酸溶于丙酮与水的混合溶剂中, 在充分搅拌下, 滴加一定量松香酰氯的丙酮溶液, 控制反应温度为 20~30 °C, 同时滴加 20% 的氢氧化钠溶液, 使反应体系的 pH 保持在 8~9, 反应 2~3 h 后, 用 6 mol/L 的盐酸酸化至 pH 为 1~2, 反应体系中出现灰白色沉淀, 然后将沉淀过滤、水洗和石油醚洗涤后, 干燥即得白色粉末状产品。

酰化反应需在弱碱性条件下进行, 这样可使胺基不被质子化, 从而增加其亲核性。在合成反应中, 采用 NaOH 溶液与松香酰氯同时滴加, 且在充分搅拌下进行反应, 可使体系  $\text{OH}^-$  瞬间浓度不致于过高, 并且谷氨酸与松香酰氯相比又处于过量状态, 这样也可以有效地抑制松香酰氯的水解反应, 从而提高产品产率。

谷氨酸钠溶液的 pH 较大, 若以水为溶剂, 增加了松香酰氯的水解可能性; 而且由于谷氨酸分子中有两个羧基, 增大了酰氯与谷氨酸生成酐的可能性。在水介质情况下有利于这些副反应发生, 降低酰化反应的产率, 因此实验中采用了在丙酮与水体积比 1:1 的混合溶剂中进行酰化反应。

## 2 结果和讨论

### 2.1 影响反应产率的因素

2.1.1 温度的影响 保持松香酰氯与谷氨酸摩尔配比为 1:1, 反应时间为 2 h, 在 0~10 °C、10~20 °C、20~30 °C 和 30~40 °C 下分别进行酰化反应, 其产率分别为 60.5%、67.4%、74.4% 和 69.8%。可以看出, 反应温度过低, 酰化反应较慢; 温度过高, 也会使副反应增加, 反而使产率减小, 因此适宜反应温度为 20~30 °C。

2.1.2 原料配比的影响 在反应温度 20~30 °C, 反应时间 3 h, 松香酰氯与谷氨酸的摩尔配比为 10.5、11.0、11.5 和 12.0 时, 酰化反应的产率分别为 62.3%、79.1%、60.5% 和 53.8%。以上实验结果说明, 随着松香酰氯与谷氨酸的摩尔配比从 10.5 增加到 11, 反应产率逐

渐增加, 如果再增加谷氨酸的加入量, 产率反而减少, 可能是谷氨酸过量使副反应增加所致。因此谷氨酸与松香酰氯摩尔配比为 1:1 较为合适。

2.1.3 时间的影响 固定松香酰氯与谷氨酸的摩尔配比为 1:1, 反应温度 20~30 °C, 反应时间为 1、2、3 和 4 h 时酰化反应的产率分别为 48.8%、74.4%、79.1% 和 65.1%。从这些实验结果可看出, 反应开始阶段, 随反应时间增长产率逐渐增加。当达到 3 h 后, 再延长反应时间, 可能会增加副反应和使产物发生水解, 反而使酰化反应产率降低, 产品色泽也会变深。因此, 反应时间以控制 3 h 为好, 酰化反应产率最高。

## 2.2 反应最佳条件的优化

在单一影响反应产率因素实验的基础上, 将加料方式、溶剂和反应体系 pH 固定不变, 对原料配比、反应温度和反应时间三因素进行酰化反应正交试验, 试验结果见表 1。

表 1 的正交试验结果表明, 原料比对产率的影响最大, 其次是反应温度, 反应时间对产率的影响最小。最佳的合成工艺条件为松香酰氯与谷氨酸的摩尔配比为 10.8, 反应温度为 25~30 °C, 反应时间为 2.5 h。在最佳合成工艺条件下进行合成实验, 实验测得其酰化反应的产率为 84%。

## 2.3 产品性质

2.3.1 红外吸收光谱 合成产品的红外吸收光谱中在 2 930 和 1 458  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了脂肪酰基中烷基的伸缩振动峰和弯曲振动峰。酰胺中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰在 1 664  $\text{cm}^{-1}$  处出现, 而羧基的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰在 1 717  $\text{cm}^{-1}$  处。松香酸骨架中的双键伸缩振动峰在 1 607、1 643 和 1 382  $\text{cm}^{-1}$  处出现。以上特征红外吸收峰说明了合成产品为松香酰谷氨酸。

2.3.2 溶解性和 pH 值 取适量的松香酰谷氨酸溶于 95% 乙醇中, 加入与松香酰谷氨酸摩尔比为 2:1 的氢氧化钠溶液中, 在 60 °C 下进行中和反应, 然后蒸出乙醇和水, 干燥后可制得松香酰谷氨酸双钠盐。双钠盐能够溶于水, 并且随温度升高, 其溶解度逐渐增加; 双钠盐在乙醇、丙酮和苯等有机溶剂中不溶解, 其水溶液 pH 为 7~8。

2.3.3 临界胶束浓度 临界胶束浓度(CMC) 是用电导率仪测定双钠盐溶液电导率的方法进行<sup>[5]</sup>。测定结果如下: 松香酰谷氨酸双钠的 CMC 为 0.48 mmol/L, 对比物十二烷基硫酸钠( $\text{K}_{12}$ ) 的 CMC 为 6.8 mmol/L, 双钠盐的临界胶束浓度较  $\text{K}_{12}$  小, 说明只有在较稀溶液中才有较好的降低表面张力效果。而胶束的增溶能力比较强。

2.3.4 发泡能力 发泡能力的测定方法如下<sup>[6]</sup>: 取 0.5% 双钠盐水溶液 20 mL 倒入 100 mL 具塞量筒中, 再加入温水至 30 mL, 塞紧塞子, 上下振荡 25 次, 记录下泡沫高度, 再静置 5 min 后观察泡沫稳定性, 并与  $\text{K}_{12}$  进行对比。实验表明: 松香酰谷氨酸双钠泡沫高度为 40

表 1 酰化反应的正交试验结果

Table 1 Orthogonal experiment results of the acylation reaction

编号 No. 1	松香酰氯/谷氨酸 钠 (mol/mol) rosinoyl chloride/ sodium glutamate	反应时间 (h) time	反应温度 (°C) temperature	产率 (%) yield
1	10.8	2.5	20~25	81.4
2	10.8	3.0	25~30	75.6
3	10.8	3.5	30~35	72.7
4	11.0	2.5	25~30	67.5
5	11.0	3.0	30~35	65.1
6	11.0	3.5	20~25	62.5
7	11.2	2.5	30~35	46.5
8	11.2	3.0	20~25	51.9
9	11.2	3.5	25~30	53.5
$k_1$	76.6	65.1	65.3	
$k_2$	65.0	64.2	65.5	
$k_3$	50.6	62.9	61.4	
R	26.0	2.2	4.1	

mm 时, 泡沫不稳定; 而对比物  $K_{12}$  在泡沫高度 90 mm 时仍较稳定, 说明松香酰谷氨酸双钠的发泡能力不如  $K_{12}$ 。

2.3.5 乳化能力 乳化能力的测定方法<sup>[6]</sup>, 取 40 mL 0.1% 的双钠盐水溶液和 40 mL 苯倒入 100 mL 具塞量筒中, 上下振荡 5 次, 静置 1 min, 再振荡 5 次, 如此重复 5 次, 然后记录分出 10 mL 水的时间, 作为相对乳化能力的比较。乳化能力越强, 时间越长。测定结果为: 松香酰谷氨酸双钠 15 s; 对比物  $K_{12}$  为 16 s, 说明了松香酰谷氨酸双钠的乳化能力与  $K_{12}$  相当。

### 3 结 论

松香酸与三氯化磷反应制得松香酰氯, 收率 85% 以上; 松香酰氯与谷氨酸钠进行缩合反应, 合成了松香酰谷氨酸表面活性剂, 其最佳合成工艺条件为松香酰氯与谷氨酸摩尔配比为 10.8, 反应温度为 25~30 °C, pH 7~8, 反应时间为 2.5 h, 以丙酮与水体积比 11 为混合溶剂, 产率达到 84%。松香酰谷氨酸双钠盐具有较好的发泡能力, CMC 较小。

#### 参考文献:

- [1] 谢文磊. 粮油化工产品化学与工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 246-250.
- [2] 冯光柱, 谢文磊. 松香基表面活性剂的合成与应用[J]. 天津化工, 1997, (4): 9-12.
- [3] TAKEHARA A, YOSHIMURA I, TAKIZAWA K, et al. Synthesis of *N*-acyl amino acids and correlation of structure with surfactant properties of their sodium salt [J]. J. Am. Oil Chem. Soc., 1972, 49(3): 141-150.
- [4] 孙建军, 谢文磊, 王志军, 等. 由脱脂豆粕合成 *N*-月桂酰基氨基酸基表面活性剂[J]. 郑州粮食学院学报, 1997, 18(1): 20-25.
- [5] 田在龙. 烷基磷酸酯的合成与性能[J]. 精细化工, 1992, 9(5-6): 27-30.
- [6] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989. 417-484.

## SYNTHESIS AND SURFACTANT PROPERTIES OF ROSINOYL GLUTAMIC ACID

XIE Wen lei

(*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of  
Technology, Zhengzhou 450052, China*)

**Abstract:** Rosinoyl chloride was prepared from rosin acid and  $PCl_3$  at yield over 84%. Rosinoyl glutamic acid was synthesized by condensation of rosinoyl chloride with glutamic acid in 50% aqueous acetone. Orthogonal experiment result shows that the optimum synthetic conditions were as follows: molar ratio of rosinoyl chloride to glutamic acid 10.8, reaction time 2.5 h, reaction temperature 25~30 °C, pH 7~8, yield 84%. Surfactant properties of sodium rosinoyl glutamate were also determined.

**Key words:** rosinoyl glutamic acid; rosin acid