

文章编号:1673-9981(2010)01-0040-04

L-吡咯烷酮羧酸钠的合成研究

崔志敏, 李孟友, 朱健梁

(五邑大学化学与环境工程系, 广东 江门 529020)

摘 要:以谷氨酸钠(味精)为原料,采用湿法热解法合成天然保湿因子的主要成分 L-吡咯烷酮羧酸钠. 正交实验结果表明,在热解反应温度为 180 ℃,反应时间 2 h,谷氨酸钠的质量分数 60% 的条件下,产率可达 87.5%.

关键词:2-吡咯烷酮-5-羧酸钠; 谷氨酸钠; 合成
中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A

吡咯烷酮羧酸钠(PCA-Na)作为天然保湿因子(NMF)的主要成分存在于人体皮肤角质层中^[1],用于维持皮肤的水分平衡,增强皮肤的柔性和弹性,使皮肤富有光泽.将 PCA-Na 添加到化妆品中,不仅赋予化妆品良好的保湿性,而且十分安全. PCA-Na 也可用于纯棉纺织品中,提高纺织品的保湿、抗菌、抗静电能力^[2].合成 PCA-Na 的主要方法有生物催化法、干法热解法^[3]和湿法热解法^[4,5],生物催化法可制得纯度较高的 PCA-Na,但需严格控制制备条件,对微生物产碱杆菌素的纯度要求也很高^[6].干法热解法的工艺简单,但原料和产物会由于受热不均匀发生消旋反应而失去活性.湿法热解法的反应温度容易控制,受热均匀,副反应少,产率也较高.文献^[4]采用 L-谷氨酸为原料,通过湿法热解生成吡咯烷酮羧酸.由于 L-谷氨酸在水中的溶解度较小,反应物的浓度较低,对反应时间和转化率均有较大的影响.文献^[5]以味精为原料,在压力釜内进行湿法热解,制得 PCA-Na.本文采用价廉的谷氨酸钠(味精)为原料,在常压下通过湿法热解分子内脱水制得

PCA-Na.

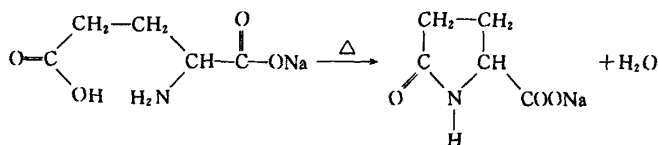
1 实验部分

1.1 仪器和试剂

WXG-4 圆盘旋光仪(上海光学仪器厂); Magna-550-II 型 FT-红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); WRX-IS 显微热分析熔点仪(上海物理光学仪器厂). 兰花牌味精(江门兰花食品有限公司生产, $\omega(\text{谷氨酸钠}) \geq 99\%$); PCA-Na 标准样品(日本花王公司).

1.2 合成方法

称取适量谷氨酸钠于 250 mL 蒸馏烧瓶中,加入一定量蒸馏水将其溶解,加热至 180 ℃,恒温 2 h,得到淡黄色熔融物,在此熔融物中加入适量蒸馏水使其溶解并加入少许活性炭,加热 5 min,趁热过滤.蒸发、真空干燥后,可得到微黄色的 PCA-Na. 合成反应方程式^[7]:



收稿日期:2009-12-23

作者简介:崔志敏(1962-),女,河南开封人,副教授.

2 结果与讨论

2.1 正交实验因子和水平的确定

为了确定合成 PCA-Na 的优化条件,首先进行了单因素实验,从中可知影响 PCA-Na 产率的主要因素有:A 反应温度、B 反应时间、C 谷氨酸钠质量分数.由单因素实验所确定的正交实验因子和水平列于表 1.

表 1 正交实验因子和水平
Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

水平	实验因子		
	A/℃	B/h	C/w%
1	170	1.5	40
2	180	2.0	50
3	190	2.5	60

2.2 正交实验

根据表 1 确定了 $L_9(3^3)$ 正交实验表,并进行了相应的实验,结果列于表 2.

由表 2 可见,优化实验组合为 $A_2B_2C_3$,即合成 PCA-Na 的优化条件是:反应温度 180 ℃、反应时间 2 h、谷氨酸钠的质量分数为 60%.

由于谷氨酸钠热解反应的程度会随反应温度的升高而提高,在 180 ℃时,PCA-Na 的产率为最大值,若反应温度继续升高,PCA-Na 的消旋和炭化等副反应随之加剧,产率反而下降.

若反应时间不足,谷氨酸钠的脱水反应进行不完全,PCA-Na 的产率较低,而反应时间太长,所生成的 PCA-Na 会被分解、炭化,产率也会下降.

实验结果表明:PCA-Na 的产率是随着谷氨酸钠质量分数的增加而提高的,由于谷氨酸钠在水中的溶解度是有限的,当谷氨酸钠的质量分数超过 60%时,如果继续加大谷氨酸钠的加入量,会导致其在水中不溶解,在热解反应过程中,会出现由于受热不均而引起的副反应增加,产率也不会得以提高.

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

实验号	A	B	C	产率/%
1	1	1	1	71.2
2	1	2	2	76.8
3	1	3	3	78.4
4	2	1	2	74.8
5	2	2	3	86.9
6	2	3	1	72.3
7	3	1	3	81.9
8	3	2	2	78.6
9	3	3	1	67.9
K_1	226.4	227.9	211.4	$T=688.8$ $Y=76.5$
K_2	234.0	242.3	230.2	
K_3	228.4	218.6	247.2	
k_1	75.5	76.0	70.5	
k_2	78.0	80.8	76.7	
k_3	76.1	72.9	82.4	
R	2.5	7.9	11.9	
k_1-Y	-1.0	-0.5	-6.0	
k_2-Y	1.5	4.3	0.2	
k_3-Y	-0.4	-3.6	5.9	

应用优化公式计算采用优化组合方案 PCA-Na 产率的经验值为:

$$\mu_R=Y+k_{A2}+k_{B2}+k_{C3}$$
$$=76.5+1.5+4.3+5.9=88.2\%$$

按优化方案进行了六次重现性实验,平均产率为 87.5%,与用优化公式计算的的经验值相比,重现性实验的相对误差为-0.8%,相对偏差为 0.43%,证明优化结果是正确的且重现性良好.

2.3 合成产物的结构表征

用红外光谱对合成产物的结构进行表征,结果表明:产物的红外光谱图与 PCA-Na 标准样品的红外光谱图基本一致(图 1 和图 2).用熔点仪测得合成产物的熔点为 156.4℃,与文献所报道的 155~158℃相吻合^[8].因此,可以推断出合成产物即为 PCA-Na.

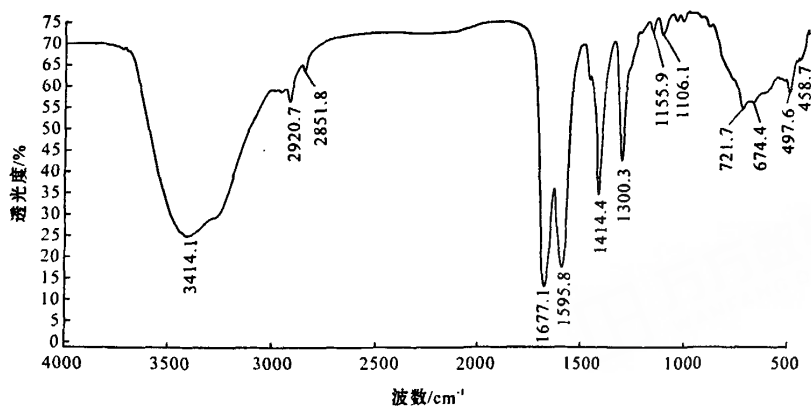


图1 合成产物的 IR 谱图

Fig.1 IR spectrum of synthetic product

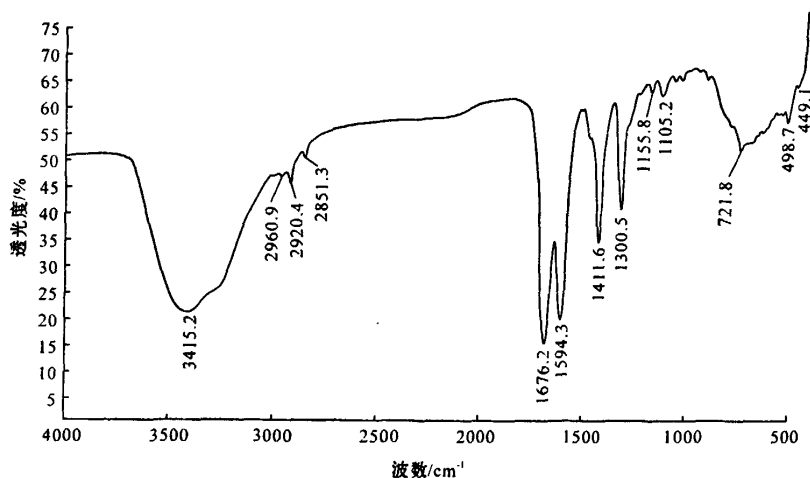


图2 PCA-Na 标准样品的 IR 谱图

Fig.2 IR spectrum of PCA-Na standard sample

3 结论

通过正交实验确定的合成 PCA-Na 的优化条件为:反应温度 180 ℃、反应时间 2 h、谷氨酸钠的质量分数 60%。按照上述优化条件合成 PCA-Na,平均产率为 87.5%。合成原料谷氨酸钠价廉易得,反应条件容易控制,便于推广应用。

参考文献:

- [1] 刘玮,张怀亮. 皮肤科学与化妆品功效评价[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 98-109.
- [2] 李群,赵普慧. 天然保湿因子成分 L-吡咯烷酮羧酸钠 (PCA-Na) 的制备及 T/C 织物舒适性能的研究[J]. 印染助剂, 2006, 23(1): 22-25.
- [3] 殷昕. 2-吡咯烷酮-5-羧酸的化学合成及其应用[J]. 中国科技信息, 2007, 20: 289-294.
- [4] KRIMMER H-P, DRAUZ K H. A new simple method for the preparation of L-pyrroglutamate salts[J]. Chem Ztg, 1990, 114(4): 117-121.
- [5] 徐明仙,林春绵. 2-吡咯烷酮-5-羧酸钠的合成研究[J]. 浙江工业大学学报, 1999, 27(1): 28-33.
- [6] 冯大炎. L-焦谷氨酸的制取及其应用开发[J]. 发酵科技通讯, 1993, 22(4): 9-12.
- [7] KRIMMER H-P, DRAUZ K H, REMMEL H. Method

of preparing alkali metal salts of 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid,美国:4946968[P],1990-08-07.

[8] 毛允萍,孙铠. 2-吡咯烷酮-5-羧酸钠(PCA-Na)的合成和应用性能[J]. 中国纺织大学学报,1995,21(1):40-46.

Study on the synthesis of L-pyrrolidone carboxylic sodium

CUI Zhi-min, LI Meng-you, ZHU Jian-liang

(*Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 520920, China*)

Abstract: L-pyrrolidone carboxylic sodium as the composition of the natural moisturizing factor was synthesized by the method of hydrothermal decomposition with sodium glutamate as the raw material. The results of the orthogonal experiments showed that the yield reached 87.5% under the conditions that the temperature of hydrothermal decomposition was 180 °C, the reaction time for 2h and the mass percent of sodium glutamate about 60%.

Key words: L-pyrrolidone carboxylic sodium; sodium glutamate; synthesis