

# DL-天冬氨酸的绿色合成

崔建兰 徐春彦 曹端林

(华北工学院化学工程系 山西太原 030051)

**摘 要** 本文对以顺丁烯二酸与氨水为原料合成 DL-天冬氨酸的方法进行了改进, 在酸化后处理过程中, 以顺丁烯二酸代替传统的盐酸, 反应平均收率提高到 75% 以上, 纯度达 98.9%, 实现了绿色合成, 减少了污染, 降低了成本, 并通过红外光谱、核磁共振、氨基酸自动分析仪等对产品进行了表征。

**关键词** DL-天冬氨酸 顺丁烯二酸 表征

## Green Synthesis and Characterization of DL-Aspartic Acid

Cui Jianlan, Xu Chunyan, Cao Duanlin

(Department of Chemical Engineering, North China College of Engineering, Taiyuan 030051)

**Abstract** The process of synthesizing DL-Aspartic acid with maleic acid and ammonia as raw materials was improved in this paper. It realizes the green synthesis at a low cost and less pollution, when maleic acid was used instead of traditional hydrochloric acid in the acidification process. The yield of DL-Aspartic acid was up to 75% above and purity 98.9%. The product DL-Aspartic acid was characterized by IR, the amino-acid automatic analyzing instrument, nuclear magnetic resonance.

**Key words** DL-Aspartic acid, Maleic acid, Characterization

DL-天冬氨酸学名为 DL-氨基丁二酸(代号 DL-ASP), 是一种重要的氨基酸, 它可作为生化试剂、培养基、和重要的有机中间体, 由它合成的 DL-天冬氨酸钾镁盐(脉安定)可用于治疗心率失常、肝炎和肝硬化等疾病; 由它合成的天门冬酰苯丙氨酸甲酯是一种低热量的甜味剂; 以它为单体经缩聚而制得的聚天冬氨酸是目前正在大力推广的一种新型绿色阻垢剂和水处理剂。聚天冬氨酸可以完全生物降解, 对环境友好。总之, DL-天冬氨酸广泛应用于医药、农业、工业水处理等各个方面。

DL-天冬氨酸的制备方法多达十多种, 国外早就有报道。近几年来, 美国、日本、德国、波兰以顺丁烯二酸与氨水为原料合成 DL-天冬氨酸, 收率达到 65%<sup>[1~3]</sup>, 我国的最高收率达 63%<sup>[4~5]</sup>。本文对以顺丁烯二酸与氨水为原料合成 DL-天冬氨酸的方法进行了改进, 在酸化后处理过程中, 以顺丁烯二酸代替传统的盐酸, 使反应后的母液循环回收利用, 达到了清洁生产, 实现了绿色合成, 同时使反应平均收率提高到 75% 以上。

### 1 实验部分

崔建兰 女, 35 岁, 硕士, 副教授, 现从事精细化学品的合成研究和教学工作。

2002-07-29 收稿, 2002-10-08 修回

## 1.1 试剂与仪器

顺丁烯二酸、25%氨水、茚三酮均为分析纯。GHSA-0.5 型高压釜；1730 型傅立叶红外分光光度计；HITACHI-8800 型氨基酸自动分析仪；FX-90Q 核磁共振仪，以  $D_2O$  为溶剂；X6 精密熔点测定仪。

## 1.2 实验方法

将 42g 顺丁烯二酸溶解于约 80 mL 水中，在冰水浴下缓慢加入氨水调节溶液的 pH 到 8.5 左右，然后将此反应液移入高压釜中。密闭后先用氮气清扫空气再充压至 0.9 MPa 左右，试漏后升温至 135°C 左右，保温反应约 4~6h，停止反应，自然冷却至室温，取出生成液，减压除氨。待反应液冷却后，用顺丁烯二酸调节 pH3.5~4.0，有结晶析出。静置过夜后用布氏漏斗抽滤得白色粉末状晶体。过滤得到的母液回收，再用氨水调节 pH9~11 又得到初始反应液。得到的晶体先用去离子水洗涤后再用 100 mL 甲醇浸泡洗涤，然后于 80~90°C 下真空烘干 2h，得 DL-天冬氨酸产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

按上述试验方法，用顺丁烯二酸进行酸化结晶，回收反应母液，再用氨水调节到反应所需的 pH。实验结果见表 1。

表 1 循环回收工艺与收率的关系  
Tab.1 Relations of recycle process and yield

循环次数	顺丁烯二酸投加量/g	反应液 pH	酸化时顺丁烯二酸用量/g	收率/%
第一次	49.5	9.35	42.4	71.74
第二次	42.23	9.5	35.6	69.3
第三次	35.6	9.32	34.7	78.1
第四次	34.7	10.67	35.6	73.1
第五次	35.6	10.78	43	81.3
第六次	43.1	8.97	用盐酸酸化至 pH 值为 2.5	75.6

由表 1 可以看出，当反应液的 pH 调节较高时，酸化时用掉的顺丁烯二酸用量也相应增加，这样造成的不利因素是在每次反应结束后，减压除氨的过程会相应延长，并且也增大除氨的能耗。当采用循环回收工艺后，收率为 70%~80%，平均收率为 75%。

### 2.2 产品的表征

**2.2.1 红外光谱鉴定** 从 IR 谱图上看，在 3300~2300  $cm^{-1}$  处有一个宽而强的谱带，这是由两个官能团作用叠加的结果：是  $NH_3^+$  的伸缩振动谱带被多重复合谱带和倍频谱带扩散后在 3100~2300  $cm^{-1}$  出现宽而强的谱带，二是羧酸二聚体在 3300~2500  $cm^{-1}$  处出现宽而强的 O-H 伸缩振动吸收谱带。3137  $cm^{-1}$ 、3014  $cm^{-1}$ 、1619  $cm^{-1}$ 、1347  $cm^{-1}$  和 1212  $cm^{-1}$  分别来源于 N-H、O-H、C=O、C-N 和 C-O 的伸缩振动吸收峰。在 2200  $cm^{-1}$  附近有一突出的谱带是  $NH_3^+$  的不对称弯曲振动和  $NH_3^+$  的扭转振动的结合。1501  $cm^{-1}$  处是 N-H 弯曲振动的吸收峰，在 1619  $cm^{-1}$  和 1399  $cm^{-1}$  处的强吸收峰分别是由羧酸根离子基团中的碳氧键的不对称和对称伸缩振动所引起的。

**2.2.2 核磁共振谱鉴定** 产品 DL-天冬氨酸的  $^1H$  NMR(用  $D_2O$  作溶剂)可知， $\delta$ 3.9 三重峰为亚甲基峰。 $\delta$ 2.8 二重峰为与氨基相连的次亚甲基峰，而且两峰的面积之比为 2:1，说明质子之比为 2:1，

与结构式相符。

由产品 *DL*-天冬氨酸的  $^{13}\text{C}$  NMR(用  $\text{D}_2\text{O}$  作溶剂)可知, 共有四条谱线, 其归属分别是 35.114 为亚甲基碳峰, 51.211 为与氨基相连的次亚甲基碳峰, 173.423 为羧基碳峰, 174.833 为与氨基相连的羧基碳峰。

产品红外谱图与 *DL*-天冬氨酸标准红外谱图完全一致。 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR 核磁共振图分析可知, 其产品即为 *DL*-天冬氨酸。

2.2.3 产品纯度分析 (1)氨基酸自动分析仪。天冬氨酸与茚三酮溶液产生兰紫色, 通过分光光度计比色测定氨基酸含量。实验结果见图 1。

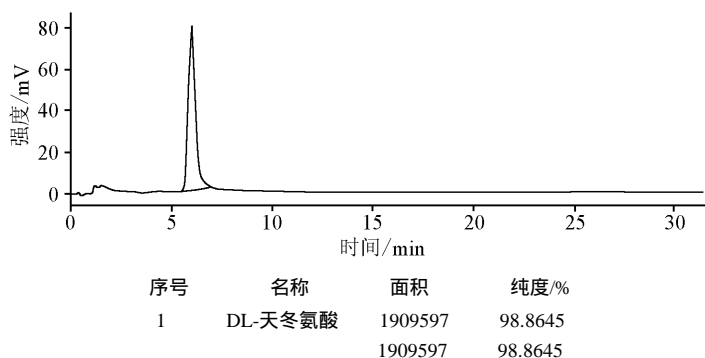


图 1 *DL*-天冬氨酸的纯度分析结果

Fig.1 Purity of the product of *DL*-aspartic acid

经 L-8800 型氨基酸自动分析仪测得 *DL*-天冬氨酸的纯度为 98.86% 。

### (2)酸碱滴定法

精确称取 250mg 样品溶于新煮沸并冷却的 100mL 水中, 加酚酞指示剂, 用 0.1mol/L 氢氧化钠滴定到初次出现淡粉色, 至少显色 30s。记录所用氢氧化钠的 mL 数, 并计算 *DL*-天冬氨酸的纯度。实验结果表明 *DL*-天冬氨酸的纯度为 98.9%, 与氨基酸自动分析仪的实验结果相符。

## 3 结论

在酸化后处理过程中, 以顺丁烯二酸代替传统的盐酸, 使反应后的母液循环回收利用, 降低了生产成本, 减少了污染, 达到了清洁生产, 实现了绿色合成。与国内合成 *DL*-天冬氨酸的收率相比, 反应收率由 63% 提高到 75% 以上, 展现了绿色合成 *DL*-天冬氨酸的工业化前景。

### 参考文献

- [1] Kratz, Etlef, Witzel et al, US:5,756,839, 1998.
- [2] Mazo, Grigory, Mazo et al. US:5, 907, 075, 1999.
- [3] Mazo, Grigory, Mazo et al. US:5, 872, 285, 1999.
- [4] 马江权, 冷一欣, 周宏斌 等. 江苏石油化工学院学报, 2000, 6: 8~11.
- [5] 王亚权, 阮 刚, 傅家春. 化学通报, 1998, (10): 29~30.