

角鲨烷的合成与应用

李 锦 春

(化工部西南化工研究院, 四川纳溪县)

本文简述了角鲨烷的性质、用途和制法。根据国内市场调查及现状分析, 提出了试制角鲨烷的建议。

角鲨烷是异三十烷的俗名, 分子式 $C_{30}H_{62}$, 分子量422.6、化学名称叫2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基二十四烷。

角鲨烷是三十碳六烯(俗名角鲨烯)的加氢产物。三十碳六烯存在于角鲨鱼的肝和人的皮脂中。过去, 工业上三十碳六烯一直从角鲨鱼的肝中提取, 角鲨烯和角鲨烷便由此而得名。虽然五十年代初期O. Isler和R. Rüegg等人报道过橙花叔醇制备角鲨烯的方法, 但工业全合成角鲨烷却在七十年代后。由于角鲨烯对光、热和氧很敏感, 工业用的是其加氢产物, 即角鲨烷。

一、性 质

角鲨烯(Squalene)系略带愉快气味的油状液体。比重(d_4^{20})0.8562、沸点280℃(17 mmHg)、冻点-10℃、折射率1.49~1.50。不

表 1 角鲨烷的物理性质

物理性质	合成的角鲨烷	天然的角鲨烷(A)	天然的角鲨烷(B)
色调(美国公共卫生协会)	<5.0	15	<5
比重(d_4^{20})	0.8096	0.8096	0.8089
折射率(n_D^{20})	1.4521	1.4515	1.4512
碘价(克I ₂ /100克)	0.18	1.19	0.86
酸价(毫克KOH/克)	0.00	0.04	0.03
皂化值(毫克KOH/克)	0.00	0.07	0.14
沸点(℃)	343	350	—
着火点(℃)	216	218	—
纯度(气液色谱)%	>99	>95	>95

溶于水, 微溶于乙醇, 溶于类脂物等。

角鲨烷(Squalane)的物理性质列于表1。市售角鲨烷性能如表2所示。由于角鲨烷具有下列优良特性: 稳定性、润滑性、绝缘性、渗透性、对树脂的稳定性以及低的凝固点, 故可用于精细化工和其它特殊工业领域。

表 2 市售角鲨烷的性能

物理性质	合成角鲨烷(可乐丽公司产品)	天然角鲨烷(市售品)
密度(克/厘米 ³), 25℃	0.807	0.806
绝对粘度(厘泊) 25℃	27.0	24.5
动力粘度(厘泊), 25℃	33.5	30.4
30℃	27.1	25.0
0°F	667	799
100°F	20.6	19.4
210°F	6.31	5.31
350°F	3.59	2.77
凝固点(℃)	-92~-96	-91~-94
折射率(n_D^{25})	1.4507	1.4510
表面张力(达因/厘米) 20℃	28.5	27.5
介电常数		
1000Hz, 20℃	2.03	2.10
1兆Hz, 20℃	2.03	2.11
1000Hz, 100℃	1.82	1.90
1兆Hz, 100℃	1.82	1.91

二、用 途

角鲨烷作为一种精细化工产品, 它的用途与其优良特性相关。鉴于角鲨烷的良好渗透

性，以及对皮肤的清静作用，主要用作化妆品添加剂和基油。角鲨烷的凝固点低，可用作精密机械（如飞机、钟表、低温机械）的润滑油。日本可乐丽公司已将它生产的角鲨烯出售给日本资生堂化妆品公司作为化妆品的防湿剂。此外，角鲨烷还可作为色谱分析的固定液。表3列出1979年日本化妆品行业中的角鲨烷消费量。

表3 1979年日本化妆品中的角鲨烷消费量

类 别	用量(吨)
膏霜、乳液类	66.644
涂底色类	34.944
发膏类	42.496
芳香油类	17.272
眉墨、胭脂类	7.67
合 计	169.026

三、制 法

角鲨烷是三十个碳原子的三萜化合物。目前，它的制法有半合成与全合成两种。半合成法是工业生产角鲨烷的方法，例如，从深海捕捞的角鲨鱼的肝中提取角鲨烯，然后再加氢。

全合成法有：(1)日本可乐丽法；(2)脱氢橙花叔醇氧化偶联法；(3)脱氢橙花叔醇二聚，继之脱水加氢；(4)从橙花醇制取角鲨烯再加氢；(5)从法呢烯制取角鲨烯再加氢。

1. 半合成法：

角鲨鱼（板鳃亚纲鱼）生活在西班牙、安哥拉、台湾和菲律宾的深海中。过去，工业上角鲨烷是由鲨鱼肝油制得的角鲨烯加氢来生产的。这种角鲨鱼要在1000米左右深海的特殊鱼场才能捕捞。欲抑制其捕捞量以满足角鲨烷生产的需要是很困难的。

2. 可乐丽全合成法：

日本可乐丽公司是一家擅长异戊二烯系列精细化工产品研制的公司。1970年，该公司开发了异戊二烯全合成角鲨烷的技术。1976年，可乐丽公司在新泻县中条町天然气制乙炔厂建成了萜烯化合物生产装置。1977年，该公司开始销售以异戊二烯为原料，经芳樟醇合成的角鲨烯。同年，该公司又计划建1000吨/年角鲨烯和500吨/年异植物醇装置。据最近日本资料报道，日本可乐丽公司异戊二烯全合成角鲨烷装置年生产能力只有几百吨。

可乐丽公司全合成路线从异戊二烯开始共有八步。图1是可乐丽全合成工艺步骤：

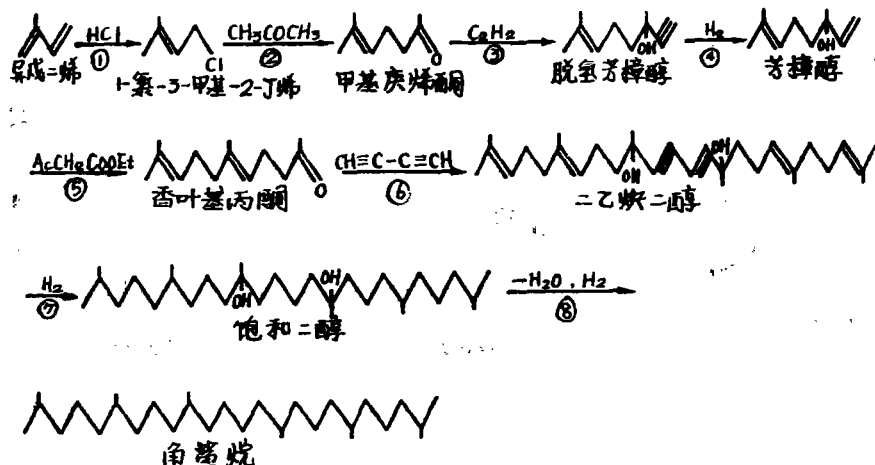


图1 可乐丽全合成法制角鲨烷工艺步骤

下面按图1分别叙述可乐丽全合成工艺过程:

① 异戊二烯与氯化氢加成得到甲基丁烯氯。

② 甲基丁烯氯与丙酮缩合得到甲基庚烯酮, 催化剂是季胺盐或磷盐—氢氧化钠溶液。

③ 甲基庚烯酮炔化得到脱氢芳樟醇, 催化剂是碱—液氨。

④ 脱氢芳樟醇加氢得到芳樟醇。

⑤ 芳樟醇与乙酰乙酸乙酯缩合得到香叶基丙酮, 催化剂是异丙基铝—三乙胺。

⑥ 香叶基丙酮与丁二炔偶联得到二乙炔二醇, 催化剂是氢氧化钾—液氨, 反应温度15℃。

⑦ 二乙炔二醇加氢得到饱和二醇, 分三步进行, 首先, 采用兰尼镍催化剂, 使二乙炔二醇的不饱和三键及部分双键加氢, 溶剂已烷, 反应温度100℃, 氢分压15~20公斤/厘米²; 其次, 用精馏法回收饱和二醇; 最后:

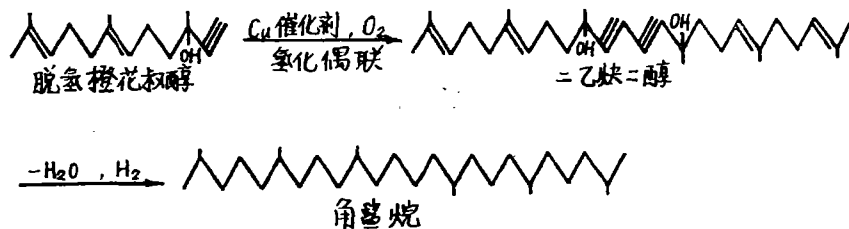
采用Ni/Si—Al催化剂, 使饱和二醇加氢。

⑧ 饱和二醇脱水、加氢得到角鲨烷。脱水催化剂可以用硫酸、磷酸、路易斯酸(氯化锌、氯化铝)、氧化铝、氧化硅—氧化铝和固体磷酸等; 加氢催化剂可用Pd/c、兰尼镍等。

目前, 日本可乐丽公司已建成世界上第一座异戊二烯全合成角鲨烷装置。可乐丽全合成法具有以下优点: (1) 不仅能生产角鲨烷, 而且可以联产其它萜烯化合物; (2) 采用N-甲基吡咯烷酮选择吸收丁二炔(天然气裂解制乙炔的副产物), 再使丁二炔—N-甲基吡咯烷酮络合物与香叶基丙酮进行偶联反应, 从而避免了丁二炔的爆炸; (3) 连续合成甲基庚烯酮; (4) 产品纯度高、质量稳定。

3. 脱氢橙花叔醇氧化偶联法:

本法与可乐丽全合成法的区别在于二乙炔二醇的制备。它是在铜催化剂参与下脱氢橙花叔醇氧化偶联而制得二乙炔二醇。反应过程是:

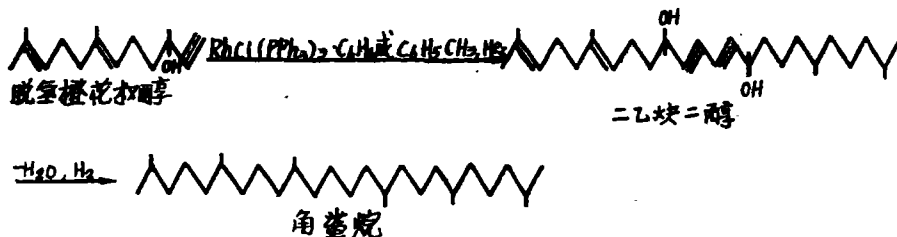


脱氢橙花叔醇氧化偶联的最佳铜催化剂是氯化亚铜或醋酸铜, 吡啶—二甲苯或吡啶—己烷为溶剂。

法:

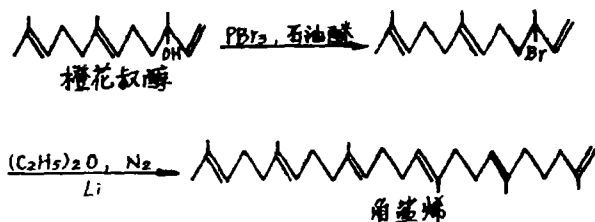
本法与可乐丽全合成法的区别在于二乙炔二醇的制备。它是在氮气存在下脱氢橙花叔醇二聚而得二乙炔二醇。反应过程是:

4. 脱氢橙花叔醇二聚, 继之脱水加氢

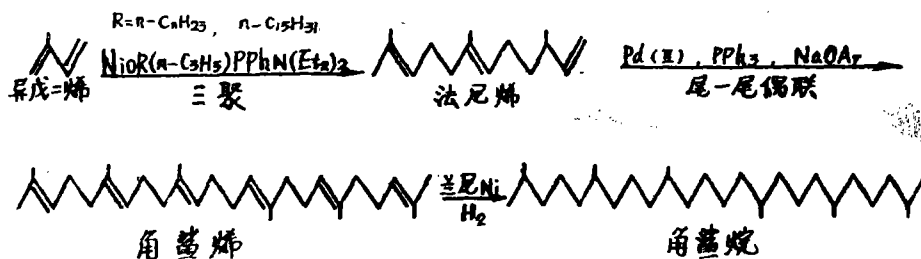


5. 从橙花叔醇制取角鲨烯

本法所用的橙花叔醇既可用天然产品，也可用合成产品。反应过程是：



6. 从法呢烯制取角鲨烯再加氢法：



四、国内现状

角鲨烷的工业全合成是国外七十年代后发展起来的技术。瑞士罗氏公司、西德巴斯夫公司和日本可乐丽公司等长期致力萜烯类化合物研究，目前它们在异戊二烯系列精细化工产品开发方面居于领先地位。特别是日本可乐丽公司无论异戊二烯全合成角鲨烷技术的开发，或者在角鲨烷的应用方面均有建树。我国杭州油脂化工厂曾开展过肝油提取角鲨烯的研究，但因质量、成本及销路问题而终止了它的研究工作。据我们去年对国内精细化工市场的调查，国内对角鲨烷有一定的需要量。迄今，国内需要的角鲨烷（作为色谱固定液用）系从国外进口（角鲨烷进口价是165元/公斤）。

五、建 议

在化工部“七五”计划中，精细化工被列为三个发展重点之一。我们认为，根据现阶段

本法所用的法呢烯既可用法呢醇或橙花叔醇脱水，又可用异戊二烯三聚制得。日本高砂香料工业公司和日本大阪大学开展了法呢烯制取角鲨烯的研究。他们采用改性的钯催化剂，使法呢烯区域选择尾尾偶联制得二聚体角鲨烯，继而加氢就得到角鲨烷。另外，采用双环辛二烯一镍和正三丁基磷催化剂（异丙醇为溶剂），由 β -法呢烯同样可制得角鲨烯。从异戊二烯出发，经法呢烯制取角鲨烷的反应过程如下：

我国的技术力量可以开展异戊二烯全合成角鲨烷的研制。我国某些化工研究单位及香料厂在萜烯类化合物和炔酮反应系列精细化工产品研制方面已有雄厚的技术基础。虽然目前这一精细化工产品在国内的市场销售有限，但是，随着化妆品行业及精密机械工业的发展，角鲨烷的应用前景是美好的。因此，我们建议开展工厂和科研单位横向合作，组织技术力量进行试制。

参 考 文 献

- [1] 化学技术志Mol, 15(12), 25~30(1977)
- [2] 油化学, 27(10), 659~666(1978)
- [3] 油化学 29(11), 36~43(1980)
- [4] Bull. Chem. Soc. Japan, 56(9), 2805~9(1983)
- [5] 日特开昭49-133302
- [6] 日特开昭50-96503
- [7] ECN, 31(798), 21(1977)
- [8] CA 50 16711b
- [9] Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1158(1978)
- [10] 化工部科技情报所, 世界精细化工手册(1982) (1986年7月10日收稿)