

脱氢枞酰甲壳低聚糖的合成

张红垒,蔡照胜,许琦

(盐城工学院 化学与生物工程学院,江苏 盐城 224051)

摘要:以脱氢松香中分离得到的脱氢枞酸为原料,经酰氯化生成脱氢枞酰氯后,再与壳聚糖的氧化降解产物甲壳低聚糖作用,得到以脱氢枞酰基为亲油基和多聚氨基葡萄糖单元为亲水基的生物表面活性剂;用 FT-IR 等方法表征了产物结构,元素分析法测定了产物的取代度。结果表明,当以甲烷磺酸-DMSO 为反应介质、脱氢枞酸对氨基葡萄糖单元的摩尔比为 2.0 时,酰化反应主要发生在壳寡糖的伯羟基上,且产物的取代度为 15.43%。

关键词:酰基化;壳寡糖;表面活性剂;合成

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

文章编号: 1671-5322(2012)02-0048-04

壳聚糖是由 $\beta(1,4)-2$ -氨基-2-脱氧-D-葡聚糖(GlcN)和 $\beta(1,4)-2$ -乙酰氨基-2-脱氧-D-葡聚糖(GlcNAc)构成的天然高分子共聚物^[1,2],它主要是通过甲壳素在一定温度下经浓碱脱乙酰基得到^[3]。作为一种分子结构中带有氨基的天然碱性高分子化合物,壳聚糖在水溶液中可表现出典型的弱阳离子高分子化合物特征^[4,5]。壳聚糖不但保持了甲壳素具有的优良生物降解性和生物相容性、良好吸附性和环境友善性,且自身无毒无味,可以溶于乙酸、甲酸等有机酸及 $\text{pH} \leq 3 \sim 5$ 的水溶液中。壳聚糖分子结构中不但有大量-OH,而且还存在大量的由 2-乙酰氨基-D-葡聚糖单元脱乙酰后生成的-NH₂。这些极性基团的存在,可赋予壳聚糖良好的亲水性及对金属离子的螯合性能和对游离基的捕集性能,并使其在生物材料、医药、食品加工等领域有重要应用。壳聚糖通过聚糖分子链的部分降解可以生成具有良好水溶性的甲壳低聚糖(或壳寡糖),这些甲壳低聚糖(或壳寡糖)不但保持了壳聚糖的生物活性,还可以作为亲水性头基用于表面活性剂的制备,从而得到具有特殊生物活性的表面活性剂^[6,7]。

松香作为一种由松树的分泌物松脂分馏得到的天然原料,其主要成分是由枞酸、长叶枞酸和新枞酸等组成的含三员非环结构的树脂酸^[8]。因松香不仅具有可再生性,且其来源丰富、价格便宜,同时松香经化学改性后又可转化为脱氢枞酸、松香胺、松香醇等在精细化学品生产中有重要应用的原料,因此松香的化学利用日益得到重视。以脱氢枞酸、松香胺、松香醇等松香衍生物为原料,可以合成一系列结构类似于脂肪酸、脂肪胺、脂肪醇类表面活性剂结构而性能又非常特殊的产品,如松香胺聚氧乙烯醚、松香醇聚氧乙烯醚等^[9,10]。这些以松香为原料制备得到的表面活性剂,不但符合表面活性剂原料“绿色化”的要求^[11],而且具有良好的生态性能和优良的应用性能^[12],可作为乳化剂、洗涤剂、缓蚀剂、破乳剂、颜料分散剂、絮凝剂和浮选剂等应用于多种精细化学品的生产。

在本文中,主要对以歧化松香为原料,经分离得到脱氢枞酸后,再经酰氯化生成脱氢枞酰氯,最后通过与壳聚糖的氧化降解产物壳寡糖作用,得到一种分子结构中亲水基和亲油基都基于天然物质的表面活性剂的工艺可行性进行了研究。路线

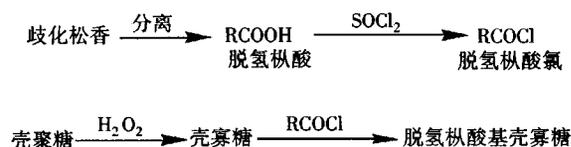
收稿日期: 2011-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(面上项目)资助(31170543);江苏省自然科学基金项目资助(BK2009293)

作者简介: 张红垒(1989-),男,江苏徐州人,主要研究方向为生物表面活性剂及其中间体制备与分析。

通讯作者: 蔡照胜(1968-),男,江苏阜宁人,教授,博士,主要研究方向为精细化学品方面的教学与开发及生物质资源利用研究工作。

如下:



1 实验部分

1.1 主要原料

歧化松香:工业品,中国林业科学研究院林产化工研究所;乙醇胺:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;异辛烷:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;无水乙醇:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;二甲基亚砜(DMSO):化学纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化亚砷:化学纯,天津红岩化学试剂厂;甲烷磺酸(MeSO_3H):分析纯,上海润捷化学试剂有限公司;壳聚糖:生化试剂,脱乙酰度为92.3%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

数显熔点测定仪:X-4型,北京泰克仪器有限公司;红外光谱仪:Nicolet 670型,美国Nicolet公司;元素分析仪:EA1110CHNO-S型,意大利Carlo-Erba公司。

1.3 脱氢枞酸的分离与纯化

70 g研细的歧化松香用150 mL质量分数为95%的乙醇溶液分散,搅拌并加热溶解后,再于70~80℃向歧化松香的乙醇溶液中滴加乙醇胺(乙醇胺适当过量),充分搅拌以使乙醇胺与树脂酸成盐;经0.5 h后,再加入温度为70~80℃的热水150 mL和40 mL预热至70~80℃的异辛烷,搅拌后静置,分出异辛烷后再加入新的异辛烷重复操作,直至静置的异辛烷层基本无色。分出异辛烷层后,剩下的物料经充分冷却结晶后再抽滤并压干,得到的白色固体用质量分数为50%的乙醇溶液重结晶4次后即得到纯的去氢枞酸乙醇胺盐白色晶体。

将上述去氢枞酸乙醇胺盐用150 mL质量分数为50%乙醇溶液分散并加热溶解后,再慢慢加入质量分数为10%的稀盐酸直至pH为4左右;向酸化后的混合物料中加入30 mL蒸馏水以使析出的白色固体充分结晶;冷却后抽滤,并用预热至50~60℃的蒸馏水洗涤3次,得到去氢枞酸粗品。将此去氢枞酸粗品用体积分数75%的乙醇溶液重结晶后,再在60℃条件下干燥,即得到质量为24.8 g的去氢枞酸,收率相对于歧化松香为

35.4%。

1.4 甲壳低聚糖的制备

16.4 g壳聚糖用400 mL蒸馏水分散后,再在搅拌下滴加40 mL质量分数为30%的过氧化氢溶液;水浴加热,使物料温度达60℃后,再在此温度下恒温搅拌5 h;对物料过滤,并将得到的黄绿色溶液转移至烧瓶中;水浴下于旋转蒸发器上对物料进行减压蒸馏,直至物料成为浅棕黄色液体(约20 mL);搅拌下将浅棕黄色液体慢慢加入到100 mL左右的无水乙醇中,并将收集的乳白色粘性固体用无水乙醇研磨脱水;抽滤并将得到的浅黄色固体置于真空干燥器中干燥,得到15.8 g壳寡糖,收率为96.4%。

1.5 脱氢枞酰壳寡糖的合成

将6.0 g去氢枞酸加入到三口烧瓶中,并在搅拌下用20 mL苯使之溶解;安装好Y形管、带气体吸收装置的球形冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计。搅拌下向反应瓶中滴加4.8 g SOCl_2 和10 mL苯配成的溶液,完成后再油浴升温以使体系沸腾回流;3 h后,将反应装置改成蒸馏装置,减压条件下蒸出苯和过量的 SOCl_2 (蒸馏时控制溶液温度小于110℃)。减压蒸馏完成后,再用20 mL DMSO使反应瓶中剩余的物料溶解,即得到含脱氢枞酰氯的溶液。

1.64 g自制的壳寡糖用20 mL DMSO-甲烷磺酸(V/V=1.0)分散后,再在搅拌下向其中滴加含脱氢枞酰氯的溶液,完成后再油浴加热以使物料温度达60℃,并在此温度下恒温搅拌;24 h后向反应物料中加入质量百分浓度在10%左右的氨水,并调节其pH至9.0左右;将物料置于透析袋中用蒸馏水透析24 h,并定时更换蒸馏水;透析后的物料经减压蒸馏后,再将其在搅拌下滴加到冷冻后的无水乙醇中;过滤并用冷冻后的无水乙醇洗涤固体物料2~3次;将得到的固体物料置于真空干燥器中干燥即得到脱氢枞酰基壳寡糖。

1.6 脱氢枞酰壳寡糖的结构表征与取代度测定

用FT-IR方法表征原料、中间体和产物的结构,元素分析法测定产物脱氢枞酰基壳寡糖的取代度。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析结果及其归属

壳聚糖、壳寡糖和脱氢枞酸及脱氢枞酰基壳寡糖的FT-IR图见图1。

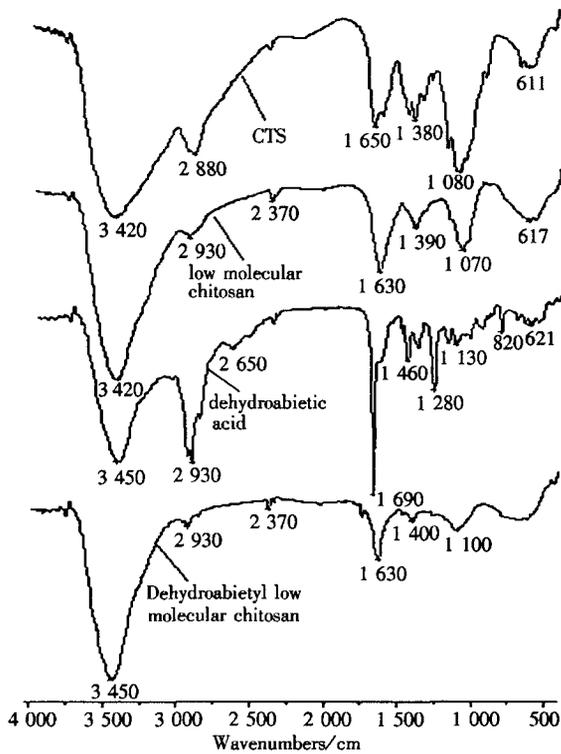


图 1 壳聚糖、壳寡糖、脱氢枞酸和脱氢枞酰基壳寡糖 FT-IR 图

Fig. 1 FT-IR spectrum of CTS, low molecular CTS, dehydroabiatic acid and dehydroabietyl low molecular CTS

在脱氢枞酸的 FT-IR 图中, 3450 cm^{-1} 为游离羧羟基伸缩振动吸收峰, 2960 、 2930 和 2865 cm^{-1} 为甲基和亚甲基伸缩振动吸收峰, 2650 cm^{-1} 为缩合羧羟基伸缩振动吸收峰, 1690 cm^{-1} 为羧羰基伸缩振动吸收峰, 1600 和 1498 cm^{-1} 为芳环上 C-H 伸缩振动吸收峰, 1460 和 1389 cm^{-1} 为甲基和亚甲基弯曲振动吸收峰, 952 和 820 cm^{-1} 为反映芳环 1,2,4-三取代的吸收峰, 1184 和 1130 cm^{-1} 为反映芳环上异丙基的吸收峰, 1280 cm^{-1} 为羧基中羟基弯曲振动和 C-O 伸缩振动吸收峰。

在壳聚糖的 FT-IR 图中, 3420 cm^{-1} 为壳聚糖结构中 O-H 和 N-H 伸缩振动吸收峰, 1650 、 1599 和 1316 cm^{-1} 为反映酰胺存在的三个吸收峰, 1380 cm^{-1} 为乙酰基中甲基 C-H 弯曲振动吸收峰, 2920 和 2880 cm^{-1} 为壳聚糖糖单元结构中

C-H 伸缩振动吸收峰, 1028 、 1080 、 1155 cm^{-1} 为壳聚糖中 C-O 伸缩振动吸收峰。

在壳寡糖的 FT-IR 图中, 反映壳聚糖结构中 O-H 和 N-H 伸缩振动的吸收峰出现在 3450 cm^{-1} 处, 反映糖单元结构中 C-H 伸缩振动的吸收峰出现在 2930 cm^{-1} 处, 而壳聚糖中 1650 和 1599 cm^{-1} 处代表酰胺的吸收峰在壳寡糖的 FT-IR 图中则呈现为 1630 cm^{-1} 处的宽而强的吸收峰, 1070 cm^{-1} 处为壳寡糖中 C-O 伸缩振动吸收峰。

与壳寡糖相比, 在脱氢枞酰基壳寡糖的 FT-IR 图中, 2930 和 2854 cm^{-1} 处出现了引进的脱氢枞酰基结构中 C-H 伸缩振动吸收峰, 1400 cm^{-1} 处有反映脱氢枞酰基结构中 C-H 弯曲振动吸收峰, 1100 cm^{-1} 处的吸收峰对应于壳寡糖结构中的仲羟基 C-O 伸缩振动吸收峰, 而原壳寡糖中 1070 cm^{-1} 处反映伯羟基 C-O 伸缩振动的吸收峰明显变弱, 而在 1750 cm^{-1} 处出现了反映酯结构中羰基伸缩振动吸收峰, 这说明壳寡糖的伯羟基参与了酰化反应。

2.2 脱氢枞酰化度测定结果

由于壳寡糖通过酰化反应引进脱氢枞酰基后, 其 C/N 比会发生变化, 因此, 可以通过元素分析得到的 C/N 比值的大小用式(1)确定脱氢枞酰基的取代度。

$$DS\% = \frac{7 \times C/N + 12DD - 48}{120} \times 100 \quad (1)$$

根据元素分析得到的 C/N 比值(7.92), 将其与脱乙酰度 DD 值(92.3%)一并代入式(1), 即可计算得到产物脱氢枞酰壳寡糖的 $DS\% = 15.43$ 。

3 结论

通过脱氢枞酸与氯化亚砷反应生成的脱氢枞酰氯与壳寡糖作用, 可以向壳寡糖中引进脱氢枞酰基, 并得到脱氢枞酰基壳寡糖; 在以甲烷磺酸-DMSO 作为反应介质时, 由于甲烷磺酸与壳寡糖结构中氨基质子化, 使壳寡糖经脱氢枞酰氯作用后生成的产物为 O-酰基化产物, FT-IR 分析结果进一步表明酰化反应主要发生在壳寡糖的伯羟基上。元素分析结果则表明, 在脱氢枞酸对壳寡糖中氨基葡萄糖单元摩尔比为 2.0 的条件下, 脱氢枞酰基壳寡糖的酰基化取代度可以达到 15.43%。

参考文献:

- [1] Shimojoh M, Fukushima K, Kurita K. Low - molecular - weight chitosans derived from β - chitin: preparation, molecular characteristics and aggregation activity[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35(3 - 4): 223 - 231.
- [2] Sashiwa H, Thompson J M, Das S K, et al. Chemical Modification of Chitosan: Preparation and Lectin Binding Properties of Galactosyl - chitosan Conjugates. Potential Inhibitors in Acute Rejection following Xenotransplantation[J]. Biomacromolecules, 2000, 1(3): 303 - 305.
- [3] Ravi Kumar M N V. A review of chitin and chitosan application[J]. Reactive & Functional polymers, 2000, 46(1): 1 - 27.
- [4] Santos D S dos, Bassi A, Rodrigues J J, et al. Light - Induced Storage in Layer - by - Layer Films of Chitosan and an Azo Dye[J]. Biomacromolecules, 2003, 4(6): 1 502 - 1 505.
- [5] Danielsen S, Vårum K M, Stokke B T, et al. Structural Analysis of Chitosan Mediated DNA Condensation by AFM: Influence of Chitosan Molecular Parameters[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(3): 928 - 936.
- [6] Duan W, Shen C, Fang H, et al. Synthesis of dehydroabiatic acid - modified chitosan and its drug release behavior[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344: 9 - 13.
- [7] 范金石, 徐桂云, 陈国华, 等. 甲壳低聚糖表面活性剂制备及其表面活性研究[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(4): 540 - 544.
- [8] 居明, 李晓宣. 松香改性表面活性剂的研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21(4): 247 - 249.
- [9] 周永红, 温静卫, 谢晖, 等. 松香醇聚氧乙烯醚的合成及其结构与性能关系研究[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(1): 7 - 11.
- [10] 汪蓉蓉, 黄高山. 松香改性非离子表面活性剂研究进展[J]. 日用化学品科学, 2006, 29(5): 22 - 25.
- [11] 张国运. 松香系列表面活性剂的合成和应用[J]. 日用化学工业, 2004, 34(2): 105 - 107, 110.
- [12] 李佶辉, 哈成勇. 松香改性的研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(6): 552 - 558.

Synthesis of Dehydroabietyl Chitooligosaccharide

ZHANG Hong-lei, CAI Zhao-sheng, XU Qi

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

Abstract: Dehydroabiatic acid, which was obtained from dehydrogenated rosin, was reacted with thionyl chloride and transformed into dehydroabiatic acid chloride. Meanwhile, chitosan was degraded into chitooligosaccharide through oxidation. Dehydroabietyl chitooligosaccharide, a bio - surfactant with dehydroabietyl group as hydrophobic group and poly - aminoglucose unit as hydrophilic group, was obtained through the reaction between chitooligosaccharide and dehydroabiatic acid chloride. The product' structure was characterized by FT - IR, and the degree of substitution (DS) was ascertained by elemental analysis. When the MeSO₃H - DMSO was utilized as reaction medium and the mass ratio of dehydroabiatic acid versus aminoglucose unit was 2.0, results indicated that the DS was 15.43%. FT - IR spectra showed that the substitution reaction was mainly occurred in the primary hydroxyl group.

Keywords: acylation; chitooligosaccharide; surfactant; synthesis

(责任编辑:沈建新)