

# 可溶性“环糊精接枝壳聚糖”的合成及其对芳香化合物的吸附研究

赵雅青, 杨雪慧, 董炎明

(厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用环氧氯丙烷的双官能团, 将环糊精接枝到壳聚糖分子链上. 对合成条件进行探索, 合成了可溶于稀酸的“环糊精接枝壳聚糖”. 并利用紫外光谱初步研究了该产物对几种芳香化合物的吸附.

**关键词:** 壳聚糖;  $\alpha$ -环糊精; 可溶性; 吸附

**中图分类号:** O636

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672 - 3600(2007)09 - 0006 - 04

## Synthesis of soluble $\alpha$ -CD-g-chitosan and its adsorption properties for aromatic compounds

ZHAO Ya-qing, YANG Xue-hui, DONG Yan-ming

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University 361005, China)

**Abstract:**  $\alpha$ -Cyclodextrin ( $\alpha$ -CD) was coupled to chitosan by epichlorohydrin. Synthesis condition was studied, so that a soluble chitosan derivative bearing cyclodextrin (CS-CD) was obtained. The adsorption property of CS-CD to some aromatic compounds was studied by UV spectra.

**Key words:** chitosan;  $\alpha$ -Cyclodextrin; soluble; adsorption property

环糊精是一类由 D 吡喃型葡萄糖通过  $\alpha$ -1, 4 糖苷键联结而成的环状低聚糖, 其中葡萄糖残基的个数一般为 6、7、8 个, 分别称为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -环糊精. 环糊精分子结构特殊, 上下为亲水的表面, 而内部是一个疏水的空腔, 因此可以利用疏水作用力、氢键和范德华力进行分子识别, 从而在化学分离、医药、食品等领域有着广泛应用<sup>[1, 2]</sup>.

壳聚糖是一种应用广泛的多糖, 其分子结构中含有羟基和氨基两种活泼基团, 所以可以进行酰化、酯化、醚化等改性, 从而获得不同的壳聚糖衍生物. 壳聚糖及其衍生物一般能在合适的溶液中形成胆甾液晶<sup>[3]</sup>, 而胆甾层片的螺旋方向与壳聚糖分子链构象、分子构型手性之间的关系, 一直是我们的研究内容<sup>[4]</sup>.

环糊精接枝壳聚糖则为我们提供了这样一个分子结构. 利用环糊精吸附小分子的能力, 我们可以在该壳聚糖衍生物分子链之间引入不同的小分子, 进而考虑引入特定左旋或右旋的手性小分子, 来考虑构型与构象对胆甾液晶螺旋层片的影响.

文献 [5, 6] 报道了交联的环糊精接枝壳聚糖的合成. 由于我们的实验希望对产物进行紫外和圆二色性等光谱学的研究, 因此我们希望产物是可溶性的. 对文献报道的合成路线进行改进, 我们合成了可溶于稀酸的环糊精接枝壳聚糖.

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

收稿日期: 2006 - 07 - 18; 修回日期: 2006 - 11 - 26

基金项目: 国家自然科学基金 (20374041); 福建省自然科学基金 (E0510003) 和厦门市科技计划项目 (3502Z20055013).

作者简介: 赵雅青 (1980 - ), 女, 福建厦门人, 厦门大学博士研究生, 主要从事高分子物理、功能高分子方面的研究. 通讯联系人: 董炎明 (1947 - ), 男, 福建厦门人, 厦门大学教授, 博士生导师, 主要从事高分子液晶、天然高分子方面的研究.

壳聚糖为厦门第二制药厂产品,酸碱滴定法测得脱乙酰度为 84%,粘度法测得分子量为  $7.4 \times 10^5$ . 其他试剂和溶剂均为化学纯药品,溶剂使用前重蒸馏.

紫外—可见分光光度计为美国 Beckman DU-7400型. 富立叶红外光谱仪为美国 Nicolet Avatar 360型.

### 1.2 可溶性环糊精接枝壳聚糖 (CS-CD) 的合成

在三颈瓶中加入 3 g 环糊精,先后加入 10 mL 二甲亚砜和 10 mL 异丙醇. 搅拌下滴加 0.21 mL 环氧氯丙烷,并立刻滴加 25 mL 1mol/L 的氢氧化钠溶液. 室温下,搅拌 4.5 h 然后加入 0.5 g 壳聚糖,室温下继续搅拌 4.5 h 过滤,滤饼用大量蒸馏水洗涤至中性,50 °C 真空干燥得最终产物.

### 1.3 对小分子的吸附及紫外检测

将可溶性的壳聚糖接枝产物配成配置为 1% 的乙酸溶液,分别加入一定量的 1,4-对苯二酚,双酚 A,对硝基苯甲酸. 浸泡,室温下磁力搅拌 24 h 吸附后的接枝产物配成一定浓度的乙酸溶液,利用紫外可见光谱对其吸附效果进行检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CS-CD 合成条件的探索

余艺华等人<sup>[5]</sup>利用环氧氯丙烷合成交联的环糊精接枝壳聚糖的反应条件简单易行,但得到的是不溶性的交联壳聚糖衍生物. 我们的实验希望得到可溶性的环糊精接枝壳聚糖衍生物,因此我们对反应路线进行了修改. 从环糊精出发,先与环氧氯丙烷反应,再接枝壳聚糖. 通过控制环糊精和环氧氯丙烷的摩尔比,控制残留的活性基团的量,从而实现环糊精接枝壳聚糖的目的.

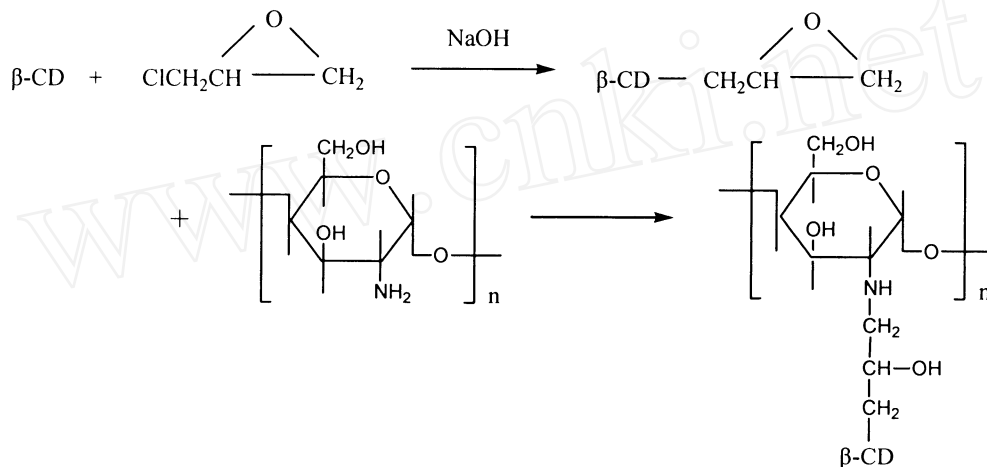


图1 CS-CD的合成路线

#### 2.1.1 反应介质的影响

NaOH的作用是吸收反应过程中产生的 HCl 以促进反应进行. 如果浓度过大,会导致产物上的环氧基开环;而浓度过小,又难以促使环氧氯丙烷与西佛碱型壳聚糖发生反应. 本实验采用 NaOH 的浓度为 0.55 mol/L. 二甲亚砜的加入,有利于提高环氧氯丙烷与混合体系的相溶性,提高反应程度. 但含量过高则发生交联的可能性以及程度都将相应提高. 异丙醇的加入,将会同壳聚糖或者是环糊精上的羟基竞争,从而降低环氧氯丙烷与反应物上羟基的反应程度及交联程度.

#### 2.1.2 反应时间的影响

随着反应时间的延长,环氧基的含量应该是先上升,再下降,这是因为长时间后,产物上引入的环氧基团发生开环反应,而产生交联. 所以本实验采用的反应时间应该是既可以保证反应充分,同时又不使环氧基团开环交联. 这可以从一系列不同反应时间产物的溶解性中得以表现.

在上述反应条件下反应,不同反应时间得到产物的溶解性如表 1.

表 1 反应时间对产物溶解性的影响

反应时间 / (h)	3	4	5	6	7	8
溶解性 (于稀醋酸)	可溶	可溶	微溶	几乎不溶	不溶	不溶

#### 2.1.3 反应温度的影响

随着反应温度提高,环氧基含量会相应增加,但高于一定温度时,环氧值会有所下降<sup>[5]</sup>. 且产物发生交

联,溶解性下降,所以温度不是越高越好.本实验改变反应温度制备得到一系列产物的溶解性如表 2 所以采用室温(25 左右)是比较合适的.

表 2 反应温度对产物溶解性的影响

反应温度/( )	0	20	30	40	60
溶解性(于稀醋酸)	可溶	可溶	溶解性下降	不溶	不溶

## 2.2 CS-CD 吸附性能的研究

### 2.2.1 对于 1,4-对苯二酚的吸附

CS-CD 对于 1,4-对苯二酚的吸附前后的紫外差别主要是在 288 nm 左右,苯环的紫外吸收峰强度有所增强,但增强程度不是很大.见图 2

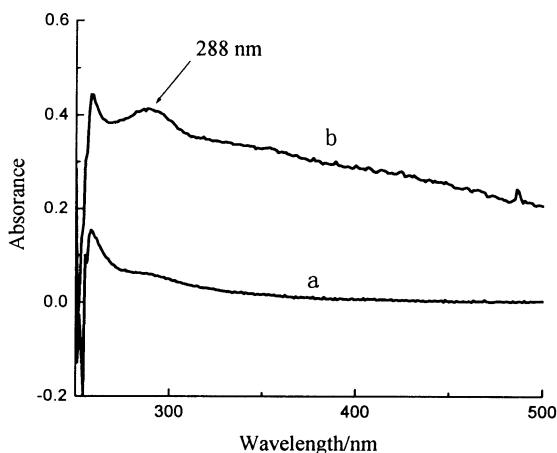


图 2 CS-CD 吸附 1,4-对苯二酚前后的紫外吸收变化  
(a)吸附前 (b)吸附后

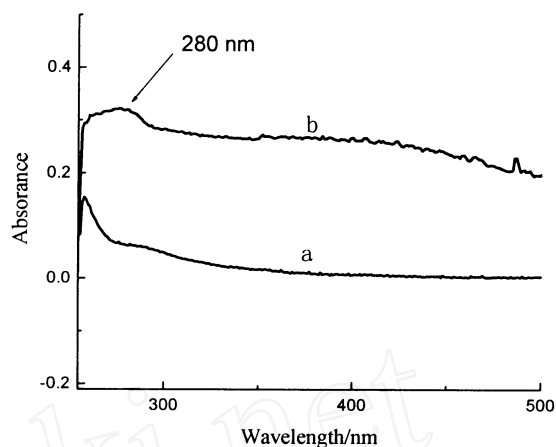


图 3 CS-CD 吸附双酚 A 前后的紫外吸收变化  
(a)吸附前 (b)吸附后

### 2.2.2 对于双酚 A 的吸附

CS-CD 对于双酚 A 吸附同样是在 280 nm 处苯环的吸收峰强度有所增强,但峰强度的变化不是很大.见图 3

### 2.2.3 对于对硝基苯甲酸的吸附

我们选择吸附时间分别为 6 h 和 36 h,对所得到的产物进行了紫外分析.结果如图 4 在 270 nm 处苯环的吸收峰位置上,峰的强度随吸附时间的增加有明显的增强.这是由于对硝基苯甲酸有硝基和羧基两种极易与环糊精上的羟基形成氢键的基团,吸附效果较好.环糊精对于对硝基苯甲酸不仅有笼装的作用,而且分子间有较强的氢键相互作用.这点明显比前述的只有羟基的 1,4-对苯二酚或双酚 A 强很多.

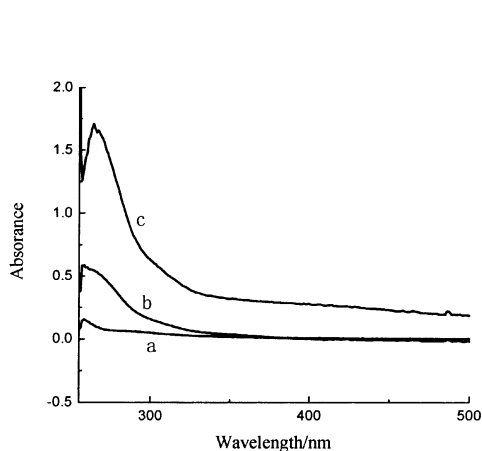


图 4 CS-CD 吸附对硝基苯甲酸前后的紫外吸收变化  
(a)吸附前 (b)吸附 6h (c)吸附 36h

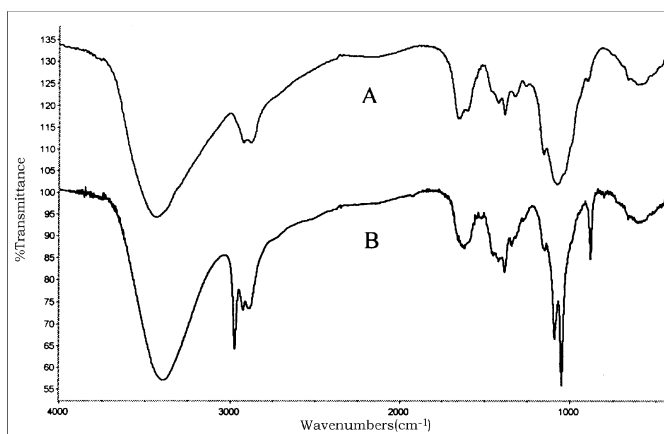


图 5 CS-CD 吸附对硝基苯甲酸前后的 IR 谱图,  
A 为 CS-CD, B 为吸附了对硝基苯甲酸(36h)后的产物

CS-CD 对于对硝基苯甲酸吸附前后的结构变化可以用红外光谱法进一步说明.首先比较图 5 的 A 和 B 曲线可以证明 CS-CD 已吸附了对硝基苯甲酸,因为  $878\text{ cm}^{-1}$  是硝基化合物的特征峰,源于 C—N 的吸

收. 羧酸的特征不明显, 因为羰基的吸收由于氢键的存在而位移至  $1650\text{ cm}^{-1}$  左右, 与原来的酰胺谱带并在一起. 另外从图 5 还可以看出  $2964\text{ cm}^{-1}$  (饱和 C—H 伸缩振动峰) 的强度在吸附后明显增强, 同时由吸附前的  $2955\text{ cm}^{-1}$  移至  $2964\text{ cm}^{-1}$ . 这是因为  $-\text{NO}_2$  和  $-\text{OH}$  形成的强的氢键作用, 对于  $-\text{OH}$  相连的碳氢键产生影响, 使得该峰强度增强并向高波数位移. 同时, C—O 伸缩振动也由于新引入了形成氢键的羧基而在  $1092\text{ cm}^{-1}$  和  $1050\text{ cm}^{-1}$  处明显增强. 通过这一系列红外吸收峰的变化, 可以说明 CS-CD 与硝基苯甲酸形成强的分子间相互作用, 从而吸附效果较好.

### 2.3 吸附机理的初步探讨

环糊精空腔的结构特征和重要参数见图 6<sup>[7-9]</sup>. 由于  $\alpha$ -CD 的空腔直径约为一个苯环尺寸的 2 倍多, 因此我们选取了一至两个苯环的衍生物进行填充. 结果表明带取代基的一至两苯环的结构是可以填充到环糊精的空腔中去的. 但填充效果与取代基有关, 取代基是否与环糊精的羟基形成氢键作用对吸附有较大影响.

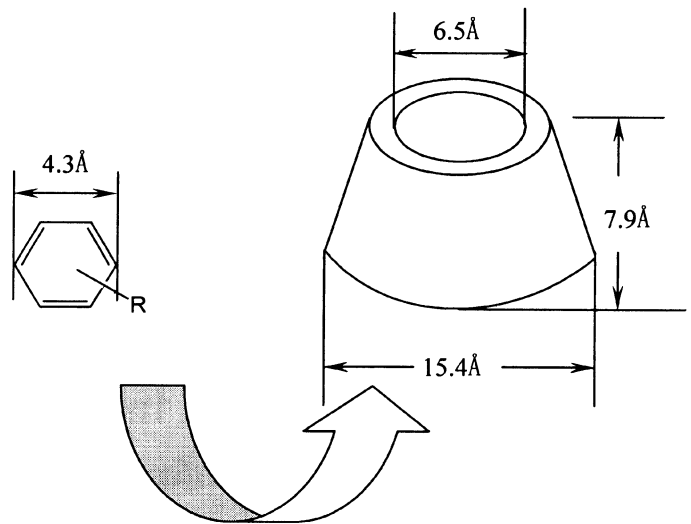


图 6 环糊精空腔与苯环尺寸的比较

### 参考文献:

- [1] Fanali S, Flieger M, Steinerova N, Nardi A. Use of cyclodextrins for the enantioselective separation of ergot alkaloids by capillary zone electrophoresis[J]. Electrophoresis, 1992, 13(1): 39 - 43.
- [2] Sreenivasan K. Synthesis and preliminary studies on a  $\alpha$ -cyclodextrin-coupled chitosan as a novel adsorbent matrix[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(6): 1051 - 1055.
- [3] Dong YM, Yuan Q, Huang Y. Textures and disclinations in the cholesteric liquid-crystalline phase of a cyanoethyl chitosan solution[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(7): 980 - 986.
- [4] 赵雅青, 董炎明, 毛微, 毕丹霞, 杨柳林, 章慧, 方雪明. 甲壳素类液晶高分子的研究—用 CD 谱研究 N-邻苯二甲酰化壳聚糖溶致胆甾相的形成临界浓度[J]. 高分子学报, 2005, 5, 731 - 735.
- [5] 余艺华, 孙彦, 李振华, 何炳林. 交联壳聚糖树脂的活化及其对  $\alpha$ -环糊精的固载化研究[J]. 离子交换与吸附, 1999, 15(6): 531 - 537.
- [6] 张学勇, 汪玉庭, 易英. 壳聚糖固载化  $\alpha$ -环糊精的制备、表征及其性能研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2004, 50(2): 197 - 200.
- [7] 童林荟. 环糊精化学: 基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 20.
- [8] Matsushita Y, Suzuki T, Ichinura T, Hikida T. Cavity size effect on the excited state dynamics of methyl 4-(Dimethylamino) benzoate-cyclodextrin complexes[J]. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 7490 - 7496.
- [9] Pistolis G, Malliaris A. Size effect of  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diphenylpolyenes on the formation of nanotubes with  $\alpha$ -cyclodextrin[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 1095 - 1101.

【责任编辑:徐明忠】