

文章编号:1004-8405(2001)02-0042-15

壳聚糖衍生物的红外光谱分析*

董炎明 王 勉 吴玉松 阮永红

(厦门大学材料科学系和固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

文 摘:合成了以下多种壳聚糖衍生物并测定了它们的红外光谱。这些衍生物是羧酸化壳聚糖,苯甲酰化壳聚糖,氰乙基壳聚糖,羟丙基壳聚糖,羟乙基壳聚糖,N-羧甲基化壳聚糖,壳聚糖的苯甲醛西佛碱,N-乙基壳聚糖,N-丁二酰化壳聚糖,N-顺丁烯二酰化壳聚糖,N-邻苯二甲酰化壳聚糖和N-乙酰化壳聚糖。观察到随壳聚糖脱乙酰度的增加,酰胺谱带移向低频,而酰胺谱带和醇羟基谱带移向高频,结果可用氢键的变化加以解释。脂肪族酰化壳聚糖的取代基长度对C=O位置影响很小,它们的C=O都能与邻近的N-H和O-H基生成相似的氢键。氰乙基壳聚糖的取代度影响了C-O谱带的位置,低取代的 1070cm^{-1} 和 1030cm^{-1} 双峰在高取代时被 1061cm^{-1} 单峰所代替。通过IR测定,对丁二酰化壳聚糖和顺丁烯二酰化壳聚糖观察到含自由羧基端的线形取代,对邻苯二甲酰化壳聚糖,在反应程度较高时还出现环状取代。羧酰化壳聚糖、氰乙基壳聚糖和邻苯二甲酰化壳聚糖的取代度可分别用吸光度比 A_{1740}/A_{1527} , A_{2249}/A_{1527} 和 A_{1712}/A_{1391} 测定。

关键词:壳聚糖,壳聚糖衍生物,富立叶红外光谱

中图分类号:Q53 文献标识码:A

0 前 言

壳聚糖衍生物的种类很多,归纳起来主要是氧上酯化,氧上醚化和N上衍生化三大类。合成的衍生物都需要进行结构表征,而红外光谱是最简便快速的结构表征方法,它能明确地提供基团的信息^[1]。它主要提供定性结果,有时也能进行定量分析。甲壳素和壳聚糖本身的红外光谱已有系统研究^[2,3]。但对壳聚糖衍生物,以往红外测定结果大多分散在各合成工作的文献中,如O-酰化衍生物^[4~10]、羟丙基化衍生物^[11]、氰乙基化衍生物^[12]、苄基化衍生物^[13]、羧甲基化衍生物^[14]、壳聚糖的苯甲醛西佛碱^[15]以及邻苯二甲酰化衍生物^[16~18]等。根据近年来作者在壳聚糖衍生物合成方面积累的工作,本文较系统地利用FTIR剖析这三大类多种壳聚糖衍生物的结构,对不同壳聚糖衍生物红外光谱图间相互的关联也进行了比较和讨论。

1 实验部分

1.1 原料

甲壳素:厦门第二制药厂,用东海蟹壳制备。

收稿日期:2000-04-10

国家自然科学基金(29974023)和福建省自然科学基金(Z9910006)资助项目

壳聚糖 - 1: 厦门第二制药厂, 由上述甲壳素反应制备, 脱乙酰度 (以下简称为 DD) 为 84%, 粘均分子量为 7.4×10^5 。

壳聚糖 - 2: 浙江玉环化工厂生产, DD 为 70%, 粘均分子量为 8.4×10^5 。

所有原料都经过粉碎, 并过 100 孔筛。

1.2 壳聚糖衍生物的合成方法

1.2.1 不同脱乙酰度壳聚糖(N-乙酰化壳聚糖)的合成

将壳聚糖 - 1 制成碱壳聚糖, 以乙酰/壳聚糖 = 0.5 ~ 3 (摩尔比) 加入乙酰, 室温反应 0.5 ~ 42h, 用丙酮沉淀, 得 DD 为 25% ~ 62% (碱量法测定) 的产物。该产物实为部分“再生甲壳素”, 或称 N-乙酰化壳聚糖。

1.2.2 O-羧酰化壳聚糖的合成

将 1g 壳聚糖 - 2 溶于 5.2mL 甲磺酸, 于 0 °C 下搅拌 15min 至均匀, 再加入适量羧酸酐 (令摩尔比酸酐/壳聚糖 = 9.3), 于 0 °C 搅拌 2h, -18 °C 静置过夜, 用丙酮沉淀产物, 产物 DS 为 0.4 ~ 1.1 (元素分析法测定), DS 值与酸酐种类有关。

1.2.3 O-苯甲酰化壳聚糖的合成

方法同 1.2.2, 以苯甲酰氯代替羧酸酐 (摩尔比相同) 进行反应。DS 为 0.3 (红外测定)。

1.2.4 O-氰乙基化壳聚糖的合成

将 1g 壳聚糖 - 2 制成碱壳聚糖, 将冰冻的碱壳聚糖与 20mL 丙烯腈混合, 于室温反应 24h, 产物用乙醇洗至中性, 控制反应时间, 制备 DS 为 0.21 ~ 1.27 (NMR 测定) 的样品。

1.2.5 O-羟乙基化壳聚糖的合成

将 1g 壳聚糖制成碱壳聚糖, 加入 19mL 环氧乙烷, 于 0 ~ 5 °C 冰浴中搅拌 2h, 再于 34 °C 下恒温搅拌反应 10h。冷却加入 100mL 蒸馏水, 用盐酸滴至中性, 以丙酮洗涤。产物 DS 为 4.7 (元素分析法测定)。

1.2.6 O-羟丙基化壳聚糖的合成

将 1g 壳聚糖 - 1 制成碱壳聚糖, 加入 19mL 环氧丙烷, 于 34 °C 恒温搅拌 12h, 冷却, 加入 150mL 蒸馏水, 用盐酸滴至中性, 后用丙酮、热水洗涤。产物 DS 为 3.2 (元素分析法测定)。

1.2.7 N-羧甲基化壳聚糖^[19]

将 1g 壳聚糖 (Protan 产, 原 DD = 87.5%, 经进一步脱乙酰至 98% 以上) 溶于 100mL $0.15\text{mol}/\text{dm}^3$ 乙酸水溶液中, 用 4g 水合乙醛处理 1h (25 °C), 摩尔比为水合乙醛酸/壳聚糖 = 9。此聚合物溶液用 3.6g NaBH_4 溶液还原得产物。产物 DS 为 0.95 (NMR 测定)。

1.2.8 壳聚糖的苯甲醛西佛碱

将 1g 壳聚糖 - 1 分散于 50mL 甲醇中, 加入 1.9g 苯甲醛, 室温下反应 16h, 过滤后用甲醇萃取 4h, 用乙醚洗涤进一步除醛, 得产物。

1.2.9 N-乙基化壳聚糖^[20]

将 2g DD 为 100% 的壳聚糖 (用浙江玉环县海洋生物公司产甲壳素制备) 溶于 200mL 1% 的乙酸溶液中, 加入过量乙醛, 室温反应 1h, 用 0.1mol/L NaOH 调至 pH = 4.5, 再反应

2h,然后用 NaBH_4 溶液还原得产物。产物 DS 为 0.3(元素分析测定)。

1.2.10 N-邻苯二甲酰化壳聚糖

将 1g 壳聚糖 - 1 分散于 30mL DMF 中,加入 2.75g 邻苯二甲酸酐,在 N_2 气保护下于 125 回流 0.5~6.5h,冰水沉淀得产物。产物 DS 为 0.4~1.2(元素分析测定),取决于反应时间和邻苯二甲酸酐的加入量。

1.2.11 N-顺丁烯二酰化壳聚糖

将 1g 壳聚糖 - 1 分散于 30mL DMF 中,加入 1.82g 顺丁烯二酸酐,其它同 1.2.10。产物 DS 为 1.04(元素分析法测定)。

1.2.12 N-丁二酰化壳聚糖

将 1g 壳聚糖 - 1 分散于 30mL DMF 中,加入 1.86g 丁二酸酐,其它同 1.2.10。产物 DS 为 1.33(元素分析法测定)。

1.3 红外光谱仪和测定方法

将粉末样品(过 100 孔筛)通过 KBr 压片法制成薄片,用 ANALECT RFX - 65(美国)富立叶红外光谱仪测定(其中苯甲酰化壳聚糖例外,用 NICOLET 740(美国)富立叶光谱仪测定),分辨率 4cm^{-1} ,扫描 16 次。

2 结果与讨论

2.1 甲壳素及不同脱乙酰度壳聚糖的红外光谱比较

图 1 为甲壳素与不同 DD 的壳聚糖的 FTIR 谱图。图上用箭头指示的主要吸收谱带的波数及其归属列于表 1。甲壳素有典型的三个酰胺谱带,分别出现在 $1654, 1559$ 和 1315cm^{-1} 左右,其中 1654cm^{-1} 左右是双重峰,分别为 1654cm^{-1} 和 1635cm^{-1} ,是由于 $\text{C}=\text{O}$ 与相邻分子链上的 $\text{N}-\text{H}$ 或 $\text{O}-\text{H}$ 形成两种不同的氢键而引起的分裂^[2]。随着 DD 的增加, ($\text{N}-\text{H}$) 应在 1599cm^{-1} 左右出峰。但 DD 较小时因为 1559cm^{-1} 酰胺谱带太强而掩盖了此时尚弱的氨基变形谱带。表 1 结果表明一直到 DD 为 70% 时氨基变形谱带才表现出来 (1593cm^{-1}),并随着 DD 的进一步提高移向高波数至 1599cm^{-1} 。反过来,如果出现 1590cm^{-1} 左右的谱带,应当可以认定脱乙酰度较高($\sim 70\%$ 以上)。从表 1 还观察到甲基变形振动谱带 1378cm^{-1} 的位置没有变化,但酰胺谱带和谱带以及 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动谱带都有明显位移,应当是与分子内和分子间形成氢键的方式发生变化有关。对于伸缩振动,氢键引起谱带向低频位移,而对于弯曲振动,氢键引起谱带向高频位移^[1]。所以酰胺谱带向低频移动和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩谱带向高频移动,都说明壳聚糖中氢键较甲壳素少,酰胺谱带在部分脱乙酰壳聚糖中仍存在,虽然强度减弱,但向低频移动,说明 $\text{C}=\text{O}$ 形成氢键增多,这可能是由于有更多的氨基存在,从而数量较少的 $\text{C}=\text{O}$ 反而有更多的形成氢键的机会。

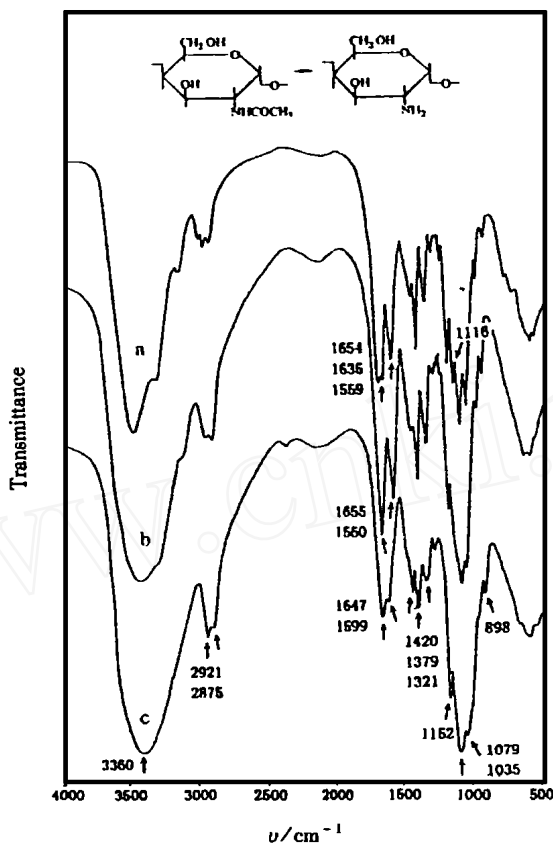


图 1 甲壳素和不同脱乙酰度壳聚糖的 FTIR 谱图
 (a) 甲壳素; (b) 壳聚糖 (DD = 41 %); (c) 壳聚糖 (DD = 84 %)

表 1 甲壳素和不同脱乙酰度壳聚糖的 FTIR 谱图主要谱带的波数和归属

DD	/ cm ⁻¹							归属 ^a
	0	25	41	53	62	70	84	
3441	3421	3416	3420	3421	3368	3360	(O - H) [包括 ~ 3300 的 (N - H)]	
2930	2927	2926	2924	2924	2919	2921	(C - H)	
2891	2879	2875	2873	2873	2878	2875	(C - H)	
1654, 1635	1655	1655	1653	1653	1653	1647	(C = O) (酰胺 谱带)	
1559	1560	1560	1559	1559	1593	1599	(N - H) (包括 ~ 1550 的酰胺 谱带, 即 (C - N) + (N - H))	
1418	1419	1419	1418	1419	1418	1420	(CH ₂) + (CH ₃)	
1381	1378	1379	1378	1378	1378	1379	(CH ₃) + (CH ₂)	
1315	1314	1316	1318	1318	1318	1321	(C - N) + (N - H) (酰胺 谱带)	
1157	1155	1155	1154	1154	1153	1152	as(C - O - C)	
1116							as(环)	
1074	1071	1072	1073	1072	1074	1079	(C - O) (二级醇羟基)	
1028	1030	1029	1030	1031	1030	1035	(C - O) (一级醇羟基)	
896	899	899	898	898	898	898	(环)	

a. 主要参考文献 [2]

2.2 壳聚糖酯类

2.2.1 O- 羧酰化壳聚糖

图2为不同碳数羧酰基取代的壳聚糖的FTIR谱图。从图上可见新出现了(C=O)特征谱带(1740cm^{-1} 左右)。(O-H)谱带(3420cm^{-1} 附近)明显减弱。(C-H)谱带(2900cm^{-1} 附近), (CH_2)谱带(1450cm^{-1} 附近)增强,而且随着羧酰基碳数或/和取代度的增加而增加。 784cm^{-1} 左右出现一个新谱带,推断其与C-H的摇摆振动有关。这一谱带随羧酰基碳数增加而增强。文献^[5]报道甲酰化、丙酰化和丁酰化壳聚糖随羧酰基碳数增加,这一谱带移向低频,但本实验并没有发现位移。

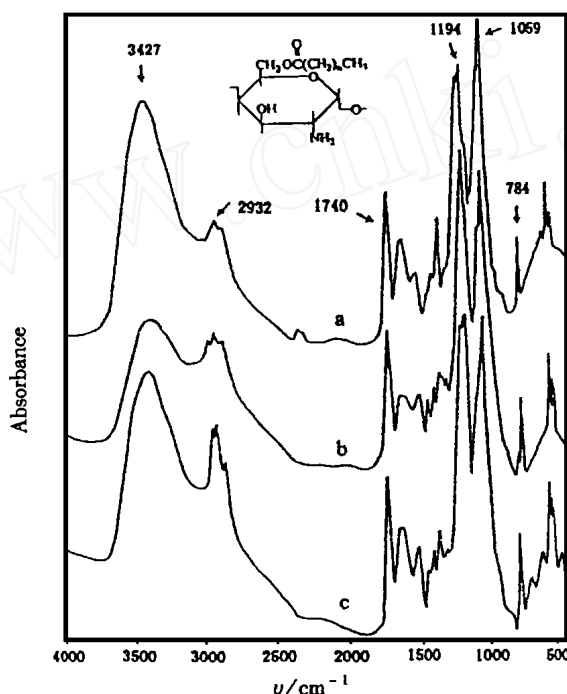


图2 O- 羧酰化壳聚糖的FTIR谱图

(a) 乙酰化壳聚糖(DS = 1.10); (b) 丙酰化壳聚糖(DS = 0.94); (c) 己酰化壳聚糖(DS = 0.91)

由于羧基带来了一种新的C-O-C桥键,因而出现了 1193cm^{-1} 的谱带。酯基中出现新的C-O键,所以原 1030cm^{-1} 和 1071cm^{-1} 两个(C-O)谱带被新的 1059cm^{-1} 谱带所代替(表2)。

表2 壳聚糖和羧酰化壳聚糖主要谱带的比较

聚合物	DS	(C-O-C)	(C-O)	(C-O)	(C-O)	(C-H)
壳聚糖	0	1155	1071		1030	
乙酰化壳聚糖	1.10	1194		1059		784
丙酰化壳聚糖	0.94	1193		1059		784
丁酰化壳聚糖	0.44	1193		1059		785
己酰化壳聚糖	0.91	1193		1048		784
庚酰化壳聚糖	0.62	1192		1048		784

取代度并没有影响 (C=O) 谱带的位置(表 3),表明取代基中的 C=O 都能与相邻的 N - H 或 O - H 形成类似的氢键。用一般基线法求吸光度,以吸光度之比 A_{1740}/A_{1527} 可以测定取代度。图 3 是不同取代度的丙酰化壳聚糖的工作曲线,这条曲线也适合于不同取代度的其它碳数的脂肪族羧酰化壳聚糖的取代度测定。

表 3 不同取代度丙酰化壳聚糖的 (C=O)

DS	0.21	0.39	0.51	0.53	0.94
$/\text{cm}^{-1}$	1737	1738	1738	1736	1739

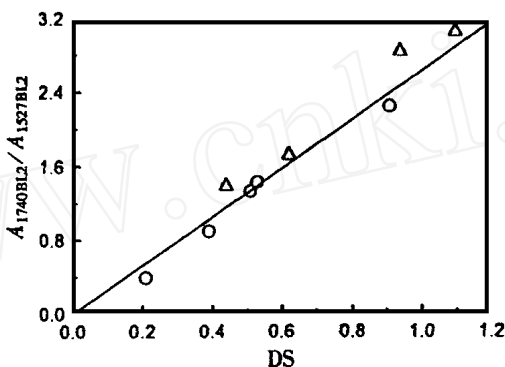


图 3 不同取代度的丙酰化壳聚糖()和不同取代度的其它碳数的羧酰化壳聚糖()的 $A_{1740}/A_{1527} \sim$ 取代度图

2.2.2 O - 苯甲酰化壳聚糖

图 4 为苯甲酰化壳聚糖的 FTIR 谱图。 1722cm^{-1} 是苯甲酰基上的 (C=O),由于羰基与苯环相连,共轭效应使 (C=O) 移向低频。 781cm^{-1} 和 714cm^{-1} 对应于单取代苯环的摇摆振动,而 1600cm^{-1} 附近应有两条苯环骨架伸缩振动谱带,且受羰基影响而加强,从而使 1626cm^{-1} 的酰胺 谱带明显加宽。同时 3016cm^{-1} 出现较弱的苯环 (C - H) 谱带。(C - O) 谱带的情况与羧酰化壳聚糖类似,两个最强谱带是 1202cm^{-1} 和 1053cm^{-1} ,并还能观察到壳聚糖留下来的 1155cm^{-1} 和 1071cm^{-1} 两个肩峰。与文献^[8]报道的主要特征(出现 $1730, 1610, 850, 790$ 和 720cm^{-1} ,减少 $3450, 2850 \sim 2990\text{cm}^{-1}$)相符。

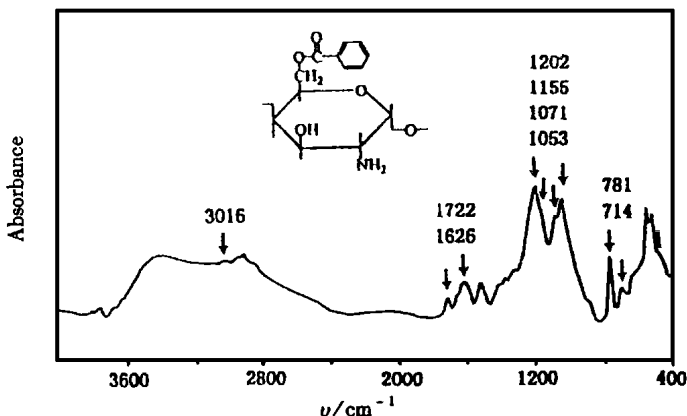


图 4 O - 苯甲酰化 FTIR 谱图

2.3 壳聚糖醚类

2.3.1 O- 氰乙基化壳聚糖

(C-N) 谱带 2249cm^{-1} 非常特征, 附近没有其它谱带干扰(图 5)。原壳聚糖(O-H) 谱带减弱, 而(C-H) 和(C-O) 谱带均增强。也由于有新的 C-O-C 桥键形成, 所以出现 1112cm^{-1} 谱带, 在低取代时(如 $\text{DS} = 0.31$) 原环上 C-O-C 桥键的 1153cm^{-1} 吸收没有变化, 但取代度提高时 1112cm^{-1} 谱带增强而盖过了 1153cm^{-1} 谱带。同时还观察到高取代时 1070 和 1030cm^{-1} 的(C-O) 谱带被 1061cm^{-1} 代替, 表明出现了新的 C-O 键(见表 4)。从表 4 还可以看出, (C-N) 谱带未受取代度的影响, 意味着在各种取代度样品中氰基与 -OH 基存在相似的氢键相互作用。文献报道出现在 2400cm^{-1} 的 C-N 谱带^[12] 与本文不一致。

用一般基线法, 利用 A_{2249}/A_{1527} 可以定量分析取代度, 工作曲线示于图 6。

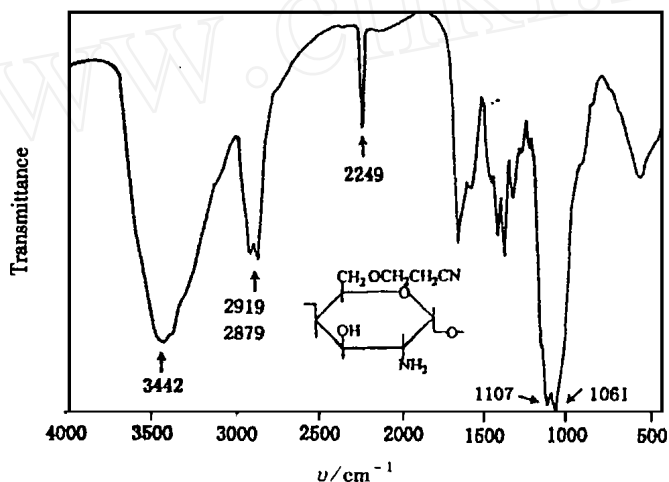


图 5 O- 氰乙基化壳聚糖(DS=1.27) 的 FTIR 谱图

表 4 壳聚糖和不同取代度氰乙基壳聚糖的主要谱带的比较

聚合物	DS	(C-N)	(C-O-C)	(C-O)	(C-O)	(C-O)
壳聚糖	0	-	1153	1074		1030
氰乙基壳聚糖	0.31	2249	1153	1070		1030
氰乙基壳聚糖	0.81	2249	1112		1061	
氰乙基壳聚糖	0.94	2249	1112		1061	
氰乙基壳聚糖	0.98	2249	1112		1062	
氰乙基壳聚糖	1.07	2249	1112		1063	
氰乙基壳聚糖	1.21	2251	1112		1061	
氰乙基壳聚糖	1.27	2249	1107		1061	

2.3.2 O- 羟丙基化壳聚糖

从图 7 可以看到 CH_3 的伸缩振动 2970cm^{-1} 变形振动 1376cm^{-1} 明显增强, 形成很尖锐的峰, 这是由于羟丙基取代后引入大量甲基。若以酰胺谱带 1654cm^{-1} 为参比, 可以观察到 $2932, 2877, 1458, 1415, 1330\text{cm}^{-1}$ 各处谱带均有明显增强, 反映醚化后 CH_2 和 CH 等饱和烷基增加; 同时 1063cm^{-1} (C-O) 谱带也明显增强。C-O 伸缩振动合并成

一个谱带,是由于出现一种新的 C - O 键,即 >CH - O 和一种新的 C - O - C 桥键,使这一强峰密集而不能分辨。3420cm⁻¹附近保留有原壳聚糖较强伸缩振动谱带。而 840cm⁻¹应是 (C - H)。文献^[11]也有羟丙基壳聚糖的红外分析结果,但一般取代度较低,各特征谱带没有本实验结果明显。

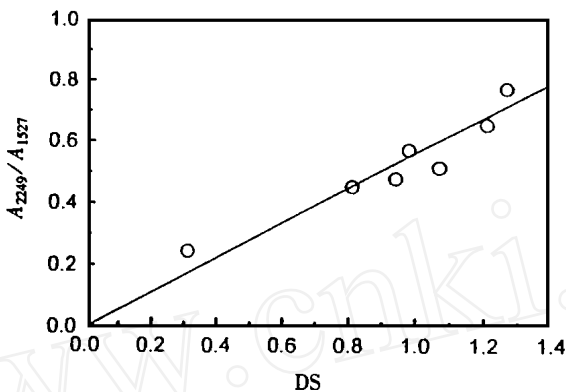


图 6 乙酰基壳聚糖的 A₂₂₄₉/A₁₅₂₇对取代度图

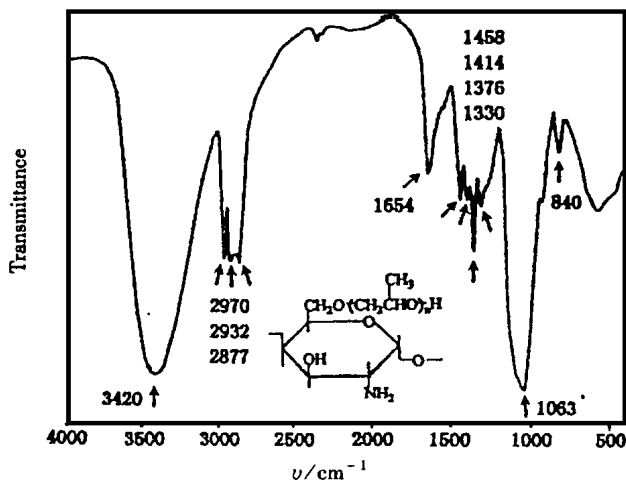


图 7 O - 羟丙基壳聚糖的 FTIR 谱图

2.3.3 O - 羟乙基化壳聚糖

从图 8 可以得到 CH₂ 的伸缩振动 2924cm⁻¹和变形振动 1453cm⁻¹,1410cm⁻¹非常突出。而 (C - O) 谱带出现在 1112cm⁻¹和 1066cm⁻¹,与乙酰基化壳聚糖相似,而与羟丙基壳聚糖不同。这是由于羟乙基化壳聚糖的 C - O 键都是 - CH₂ - O,与原壳聚糖无异。3405cm⁻¹有很强的吸收说明羟乙基化壳聚糖保留了原壳聚糖同样数目的羟基。687cm⁻¹出现锐峰是 O - H 面外弯曲谱带,而 867cm⁻¹应归属于 (C - H)。

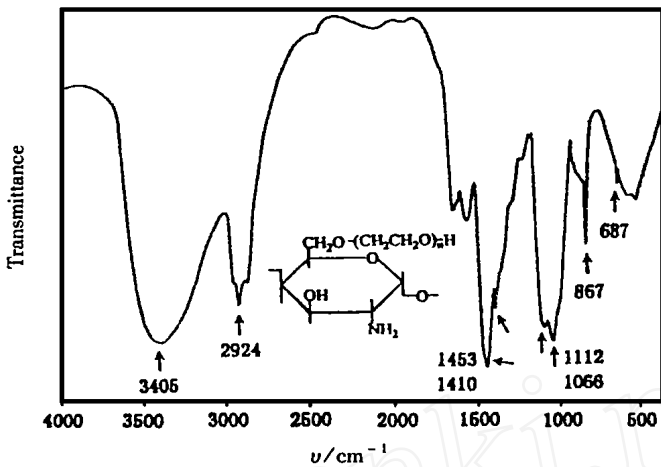


图8 O-羟乙基化壳聚糖的 FTIR 谱图

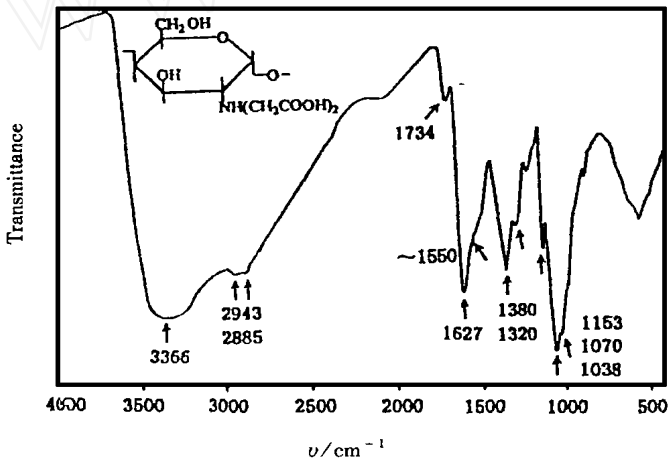


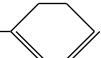
图9 N-羧甲基化壳聚糖的 FTIR 谱图

2.4 壳聚糖的 N-衍生物

2.4.1 N-羧甲基化壳聚糖

羧酸的 (C=O) 谱带 (1734cm^{-1}) 及叔胺的 (C-N) 谱带 ($1627, \sim 1550, 1380$ 与 1321cm^{-1}) 是主要的特征谱带 (图 9)。 2900cm^{-1} 附近 (C-H) 变得很宽是羧酸的标志。桥键 (C-O-C) 谱带 1153cm^{-1} 和一级醇羟基 (C-O) 谱带 1038cm^{-1} 和二级醇羟基 (C-O) 谱带 1070cm^{-1} 均与原壳聚糖相同, 说明并没有出现氧上取代。叔胺伸缩振动强谱带出现在 3300cm^{-1} 左右, 从而与 3420cm^{-1} 的羟基谱带合并产生 3366cm^{-1} 的一个很宽的谱带。

2.4.2 壳聚糖的苯甲醛西佛碱

文献报道该聚合物的主要特征谱带是苯的 C-H 振动 $720, 760\text{cm}^{-1}$ [15]。本文进一步注意到该衍生物主要的结构特点是具有与苯环共轭的碳氮双键 >N=CH- 。共轭体系的 C-N 对称和不对称伸缩振动出现在 1644 和 1581cm^{-1} (图 10)。单取代

苯表现在 693 和 757cm^{-1} 的一对锐峰。苯上 CH 的伸缩振动出现在 3030cm^{-1} 。西佛碱的 CH 基团的伸缩和弯曲振动分别出现在 2924 , 1452 , 和 859cm^{-1} 。 (C - N) 谱带在 1370cm^{-1} 。由于反应只发生在 N 上, C - O 谱带 (1152 , 1068 和 1028cm^{-1}) 与壳聚糖相比没有任何变化。

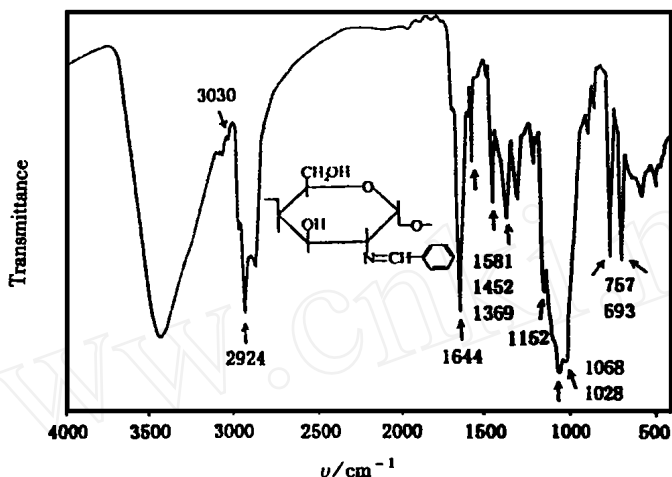


图 10 壳聚糖苯甲醛西佛碱的 FTIR 谱图

2.4.3 N - 乙基壳聚糖

从图 11 可以观察到饱和 C - H 的伸缩振动 (2962 , 2920 , 2874cm^{-1}) 和变形振动 (1383 , 1424cm^{-1}) 都比较突出, 是分子中增加了一些乙基的缘故。 1383cm^{-1} 也是 C - N 伸缩振动的体现。由于该衍生物合成时所用的脱乙酰度很高, 因而酰胺谱带很弱, 而氨基的 N - H 振动谱带出现在 1603cm^{-1} 。 C - O 的三条谱带 (1153 , 1068 和 1031cm^{-1}) 与壳聚糖相比从强度和位置都相似, 说明反应未发生在羟基上。

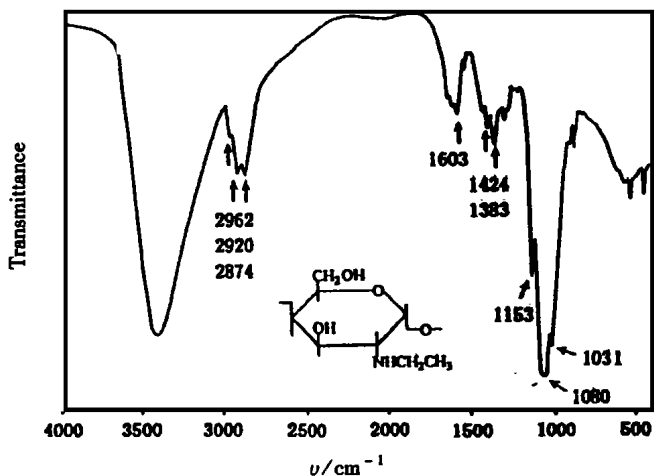
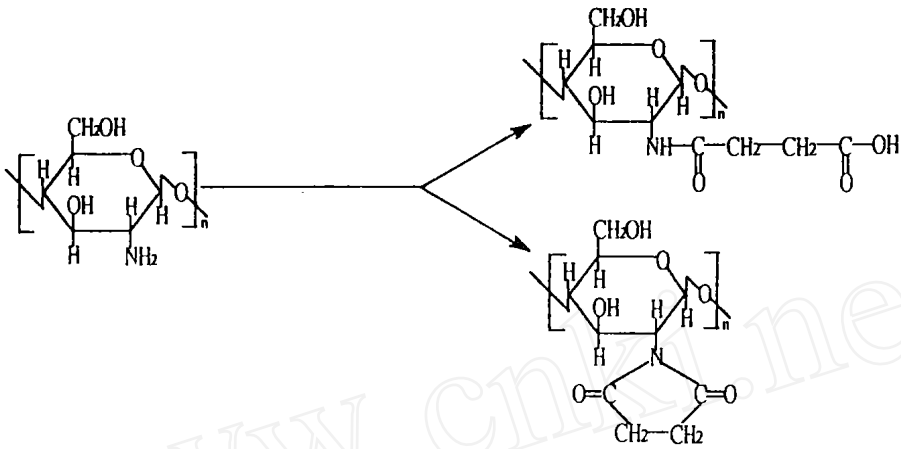


图 11 N - 乙基壳聚糖的 FTIR 谱图

2.4.4 N - 丁二酰化壳聚糖

图 12 是丁二酰化壳聚糖的 FTIR 谱图。图中出现 1735cm^{-1} 强吸收, 这是羧酸上羰

基的谱带,可见在以下两种可能的反应中,主要倾向于生成线形而非环状取代基。
C - H在 1900cm^{-1} 左右的峰明显加宽是存在酸的另一个证据。



胺谱带 $1658, 1553\text{cm}^{-1}$ 明显增强,并且能观察到酰胺谱带的倍频 3090cm^{-1} 谱带,这些都说明了反应主要在 N 上。而 1409cm^{-1} 吸收的增加说明体系有更多的 CH_2 。

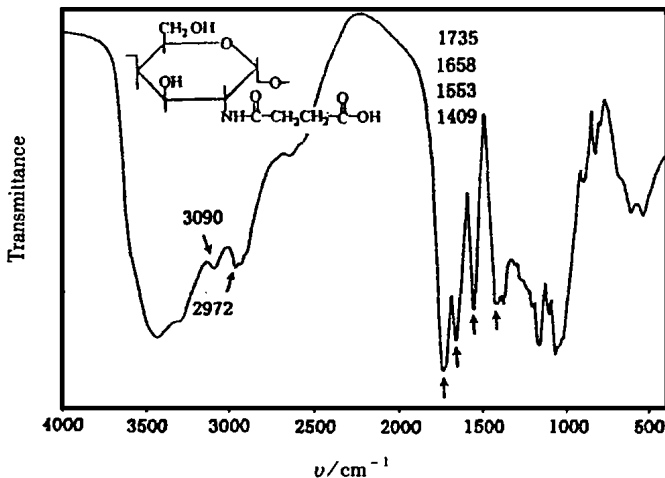


图 12 N - 丁二酰化壳聚糖的 FTIR 谱图

2.4.5 N - 顺丁烯二酰化壳聚糖

顺丁烯二酰化壳聚糖与丁二酰化壳聚糖类似(图 13)。酰胺谱带的增强说明主要是 N 上取代。而羧酸上羰基的 1715cm^{-1} 吸收以及 C - H 在 2943cm^{-1} 左右峰形的加宽均表明存在自由羧基。由于共轭,羰基向低频位移。顺式结构 $\text{H} \setminus \text{C} = \text{C} / \text{H}$ 的不饱和双键的吸收表现在 (C - H) 3030cm^{-1} (已与酰胺谱带的倍频合并而出现在 3078cm^{-1}), (C - C) 1653cm^{-1} (酰胺谱带 1635cm^{-1} 的肩峰), (C - H) 1400cm^{-1} 以及 (C - H) 697cm^{-1} (锐峰)。

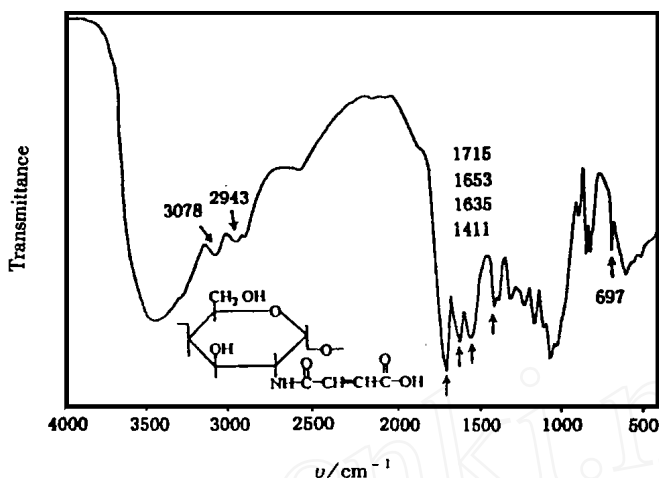


图 13 N-顺丁烯二酰化壳聚糖的 FTIR 谱图

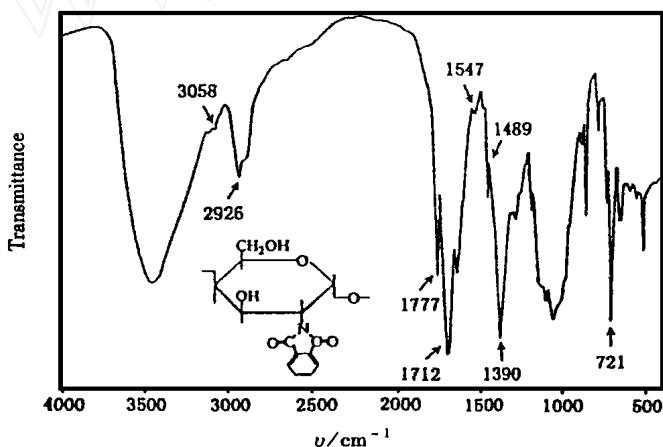


图 14 N-邻苯二甲酰化壳聚糖的 FTIR 谱图

2.4.6 N-邻苯二甲酰化壳聚糖

在邻苯二甲酰化壳聚糖的 FTIR 谱图(图 14)中,最典型的特征是 1777 与 1712 cm^{-1} 重峰,这是芳香酰亚胺所特有的,由于两个羰基相互作用分裂而成,这一结果文献都有一致的报道^[16~18]。本文还进一步观察到 2926 cm^{-1} 的饱和 C-H 伸缩振动峰很尖锐,说明不存在羧酸端基,因而取代基的结构应为环状。受到苯环共轭的影响,(C-N)的 1390 cm^{-1} 谱带极大地增强,而两个羰基对苯环的共轭作用也使邻位双取代的 (C-C) (1559 cm^{-1}), (C-H) (1489 cm^{-1}) 和 (C-H) (721 cm^{-1}) 变得较强。特别是 (C-H) 从一般情况的 750 cm^{-1} 位移到 721 cm^{-1} ,强度大为增强。苯环上 C-H 的伸缩振动和 C-N 的倍频共同出现在 3058 cm^{-1} 。

该邻苯二甲酰化壳聚糖与前述丁二酰化壳聚糖及顺丁烯二酰化壳聚糖是在相同的酸酐摩尔比和相同的反应条件下制备的,但取代基的形状前者为环状而后者为线形,可见邻苯二甲酸酐更易与壳聚糖环化。进一步实验还发现,反应开始不久,邻苯二甲酰化壳聚糖主要为线形取代。此外氧上也会有一定取代。取代基环化部分的取代度占总取

代度之比随反应程度的提高而提高。这一系列的工作将另文报道。

用普通基线法,利用 A_{1712}/A_{1391} ,可以测定总取代度,曲线示于图 15。

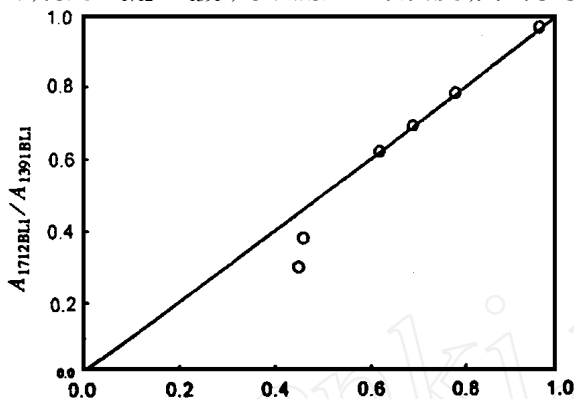


图 15 邻苯二甲酰化壳聚糖的 $A_{1712}/A_{1391} \sim$ 总取代度图

3 结 论

本文测定了十余种壳聚糖衍生物的富立叶红外光谱,详细分析了其谱带。通过特征谱带能够给出各衍生物的定性结构;通过谱带的位置及强度的相对变化,可以得到取代程度的某些信息;通过主要基团的确认,还可以判断二元酸酰化壳聚糖的取代基形状。

致谢:感谢 Pham Le D 博士提供 N- 羧甲基化壳聚糖样品。感谢王爱勤研究员及他的研究生黄晓佳提供 N- 乙基壳聚糖样品。

参 考 文 献

- 1 沈德言. 红外光谱在分子中的应用. 北京: 科学出版社, 1982. 48
- 2 Pearsom F G, Marchessault R H, Liang C Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. *J Polym Sci*, 1960, 43 (141): 101 ~ 116
- 3 Mima S, Miya M, Iwamoto R, Yoshikawa S. Highly deacetylated chitosan and its properties. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28: 1909 ~ 1917
- 4 Nishi N, Noguchi J, Tokura S, Shiota H. Studies on chitin. I. Acetylation of chitin. *Polym J*, 1979, 11 (1): 27 ~ 32
- 5 Kaifu K, Nishi N, Komai T, Tokura S, Somorin O. Studies on chitin. V. Formylation. Propionylation and butyrylation of chitin. *Polym J*, 1981, 13 (3): 241 ~ 245
- 6 Grant S, Blair H S, Mckay G. Water - soluble derivatives of chitosan. *Polymer Communications*, 1988 29: 342 ~ 344
- 7 Kurita K, Koyama Y, Chikaoka S. Studies on chitin XVI. Influence of controlled side chain introduction to chitosan on the adsorption of copper () ion. *Polym J*, 1988, 20 (12): 1083 ~ 1089

- 8 Grant S, Blair H S, Mckay G. Structural studies on chitosan and other chitin derivatives. *Macromol Chem*, 1989, 190:2279 ~ 2286
- 9 Szosland L, East G C. The dry spring of dibutrylchitin fibers. *J Appl Polym Sci*, 1995, 58: 2459 ~ 2466
- 10 陈长春, 丁岷, 孙康, 吴人洁. 甲壳素的酰化改性研究. *上海交通大学学报*, 1998, 32(2): 116 ~ 119
- 11 王爱勤, 季生福. 水溶性羟丙基甲壳素的合成及性能研究. *天然产物研究与开发*, 1995, 7(3): 79 ~ 84
- 12 Tokura S, Nishi N, Nishimura S, Ikeuchi Y. Studies on chitin. . Cyanoethylation of chitin. *Polym J*, 1983, 15(7): 553 ~ 556
- 13 Somrin O, Nishi N, Tokura S, Noguchi J. Studies on chitin. . Preparation and benzyl and benzoylchitins. *Polym J*, 1979, 11(5): 391 ~ 396
- 14 Tokura S, Nishimura S, Nishi N. Studies on chitin. . Specific binding of calcium ions by carboxymethyl - chitin. *Polym J*, 1983, 15(8): 597 ~ 602
- 15 Kim J H, Lee Y M. Synthesis and properties of diethylaminoethyl chitosan. *Polymer*, 1993, 34(9): 1952 ~ 1957
- 16 Nishimura S, Kohgo O, Kurita K, Vittvatvony C, Kuzuhara H. Syntheses of novel chitosan derivatives soluble in organic solvents by regioselective chemical modifications. *Chem Lett*, 1990, 243 ~ 246
- 17 Nishimura S, Kohgo O, Kurita K. Chemospecific manipulations of a rigid polysaccharide: syntheses of novel chitosan derivatives with excellent solubility in common organic solvents by regioselective chemical modifications. *Macromolecules*, 1991, 24: 4745 ~ 4748
- 18 Kurita K, Ichikawa H, Ishizeki S, Fujisaki H. Modification reaction of chitin in highly swollen state with aromatic cyclic carboxylic acid anhydrides. *Makromol Chem*, 1982, 183: 1161 ~ 1169
- 19 Phamle D, Michel M, Marguerite R, Jacques D. Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 1994, 24: 209 ~ 214
- 20 黄晓佳, 王爱勤, 袁光谱. N-烷基壳聚糖衍生物的合成及其吸附性能研究. *中国化学会第二届甲壳素化学与应用研讨会*, 武汉, 1999. 131 ~ 137

FTIR Spectroscopic Determinations of Chitosan Derivatives

Dong Yanming Wang Mian Wu Yusong Ruan Yonghong

(Department of Materials Science and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : Various chitosan derivatives were synthesized, and their FTIR spectra were determined. These derivatives are O - acylated chitosan, O - benzoyl chitosan, O - cyanoethyl chitosan, O - hydroxypropyl chitosan, O - hydroxyethyl chitosan, N - carboxymethyl chitosan, phenyl formaldehyde Schiff's base of chitosan, N - ethyl chitosan, N - succinyl chitosan, N - maleoyl chitosan, N - phthaloyl chitosan, and N - acetyl chitosan. It is observed that the amide bands migrated to low frequency but the amide bands and hydroxyl bands moved to high frequency with the increase of degree of deacetylation for chitosan. The results can be explained by the variation of hydrogen bonding. The influence of length of substituent for acylated chitosan on the wavenumber of C = O stretching was very small, because their C = O formed similar hydrogen bonding with N - H or O - H groups. The degree of substitution (DS) for cyanoethyl chitosan affected the position of C - O bands. 1061cm^{-1} single band at high DS appeared instead of 1070 and 1030cm^{-1} double bands at low DS. After IR determination, a linear substituent with a free carboxyl group can be observed for butanedioic chitosan and maleoyl chitosan, nevertheless a circle - like substituent was found for phthaloyl chitosan at high degree of reaction. The DS of acylated chitosan, cyanoethyl chitosan and phthaloyl chitosan can be measured using the absorption ratio A_{1740}/A_{1527} , A_{2249}/A_{1527} and A_{1712}/A_{1391} respectively.

Key words : chitosan, chitosan derivative, FTIR