

邻苯二甲酰化壳聚糖中酰胺酸取代度的红外测定

董炎明 吴玉松 王 勉 阮永红

(厦门大学材料科学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 室温条件下从完全脱乙酰化壳聚糖出发合成了不同酰胺酸取代度的邻苯二甲酰化壳聚糖,并以此为标样,标样的取代度由 X 射线光电子能谱(XPS)确定。研究了以 FT-IR 作为工具测定此系列衍生物的总取代度的方法。以 2887cm^{-1} 的吸收峰作为参比谱带。探针谱带可用 1712cm^{-1} 或 749cm^{-1} 的吸收峰。两种探针谱带所得曲线的斜率分别为 1.13 和 0.12, 相关系数分别为 0.997 和 0.977。此结果表明:红外法是一种既准确可靠又方便可行的测定方法。

关键词 壳聚糖 邻苯二甲酰化壳聚糖 FT-IR 取代度 定量测定

Abstract A series of phthaloyl chitosans (PCS) with different degree of substitution of amic acid were synthesized from completely deacetylated chitosan at room temperature. They were used as standard samples. Their degrees of substitution were determined by X-ray photo electronic spectroscopy. 2887cm^{-1} absorbance in FTIR spectrum was used as reference band and 1712 or 749cm^{-1} was used as probe band, the slope of the two standard curves were 1.13 and 0.12 respectively. Their relative index were 0.997 and 0.977 respectively.

Key words Chitosan, Phthaloyl chitosan, FT-IR, Degree of substitution, Quantitative determination

壳聚糖(Chitosan)是甲壳素的部分或全部脱乙酰产物,其学名是(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,是通过 β 1,4 糖苷键相连的线性多糖。甲壳素由于分子内和分子间存在很强的氢键作用力,因而不能熔融,也不溶于普通溶剂。壳聚糖由于带有氨基,因而能被质子化而溶于各种稀酸中。更重要的是它多了氨基这样一个化学修饰点^[1,2],可以在氮上进行酰化、西佛碱化、成盐、螯合、水解、还原和接枝等,合成的衍生物可用在化妆品,食品,医药,农业和工业等更为广泛的生产、生活领域。

邻苯二甲酰化壳聚糖的合成早已引起人们的重视,因为它是一个很好的中间体,可溶于普通有机溶剂,而且由它可以进行选择性定量化学修饰而制备高分子药物,和具生物相容性的人造组织等可设计生物材料^[3]。文献^[3-5]采用高温($130\text{ }^\circ\text{C}$)合成邻苯二甲酰化壳聚糖,但由于壳聚糖的 NH_2 基上有两个氢,因此,高温下它与二酸酐反应可能会发生酰胺化和酰亚胺化两种结果。本文在室温条件下合成了邻苯二甲酰化壳聚糖,由于反应条件温和,未能达到酰胺酸进一步脱水环化成为酰亚胺所需的活化能,因此主要为氧和氮上的酰胺酸取代的衍生物。本文探索了用红外法测定其取代度。该方法避免了用核磁法测定取代度时寻找合适溶剂的困难,或免去了元素分析法测定该类衍生物时由于结晶水和结合水的存在而导致计算繁琐和较差的重现性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

壳聚糖,厦门第二制药厂生产,脱乙酰度(酸碱滴定法)为 84%,分子量(粘度法)为 7.5×10^5 。其它试剂均为化学纯。

董炎明 男,54岁,教授,长期从事天然高分子液晶性研究。

国家自然科学基金(29974023)和福建省自然科学基金(E9910006)资助项目

2001-03-30 收稿,2001-07-03 修回

1.2 仪器与测试方法

红外光谱仪: 美国 Nicolet Avator 740 傅立叶红外光谱仪, 采用固体 KBr 压片; 在吸收光谱上, 以基线法测定吸收带的强度最大值用于定量计算。能谱测试仪: 英国 Electron Spectroscopy ESCA2AB MK II, 激发源为 MgK α , 能量 1253.6eV, 通过能 50eV。

1.3 全脱乙酰壳聚糖的制备

为得到完全脱乙酰壳聚糖, 参照文献^[6] 用非均相间歇处理的方法, 将只有部分脱乙酰的原料壳聚糖在 47% 的 NaOH 溶液中于 80~ 90℃ 恒温、N₂ 保护下处理 8h, 并且重复三次。精制后产物的脱乙酰度用红外法测定脱乙酰度^[7] 为 100%。

1.4 邻苯二甲酰化壳聚糖(PCS)的合成

取全脱乙酰壳聚糖溶于 0.5% 的醋酸溶液中, 加入适量甲醇搅拌 2h, 再用 2% 的碳酸氢钠进行沉淀, 沉淀物用去离子水洗至中性, 在布氏漏斗中抽至半干, 滤饼浸泡于吡啶中搅拌过夜, 过滤后再用新的吡啶溶胀 1h, 此法重复两次。将邻苯二甲酸酐溶于吡啶中, 加入溶胀后的壳聚糖, 室温 (25℃) 下搅拌反应 24h。过滤, 并分别用丙酮和水洗涤多次, 置于 70℃ 烘箱中烘至恒重。通过调节邻苯二甲酸酐与壳聚糖重复单元的物质的量之比 (0.5~ 27) 得到一系列产物, 取代度用 X 射线光电子能谱测定。合成条件及产物取代度数位列于表 1。

表 1 不同取代度邻苯二甲酰化壳聚糖的合成条件

Tab.1 Synthesis conditions of PCS with different degree of substitutions

样品	n(壳聚糖): n(邻苯二甲酸酐)	取代度
PCS1	0.5: 1	0.26
PCS2	1: 1	0.48
PCS3	1: 3	1.05
PCS4	1: 6	1.20
PCS5	1: 9	1.45
PCS6	1: 18	1.60
PCS7	1: 27	1.81

2 结果与讨论

2.1 原料及合成产物的化学结构表征

原料壳聚糖和 PCS 的结构单元示意式如图 1 所示:

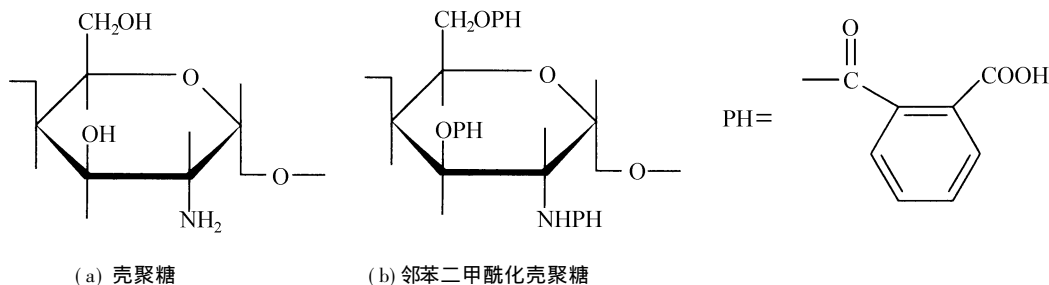


图 1 壳聚糖和邻苯二甲酰化壳聚糖的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of chitosan and phthaloyl chitosan

图 2 是壳聚糖和邻苯二甲酰化壳聚糖的 FT-IR 谱图。1712cm⁻¹ 的峰是 PCS 的特征吸收峰, 它是壳聚糖 -NH₂ 和 -OH 被邻苯二甲酸酐取代后生成的芳香胺、芳香酸和芳香酯的 C=O 吸收峰合并在一起形成的谱带。从谱图上可以推断 N 上取代邻苯二甲酸并没有进一步缩水环化。因为如果成环, 则环状酰亚胺上两个相邻羰基由于相互作用, 应当分裂成两个峰^[8], 其中一个峰将出现在更高频 (1775cm⁻¹ 左右)。没有环化的原因可能是成环所需的活化能较高, 而本方法是在室温下合成, 反应条件较为温和。另外, PCS 还在 749cm⁻¹ 出现另一特征峰, 对应于苯环 C-H 面内摇摆振动峰。

2.2 邻苯二甲酰壳聚糖取代度的红外测定

注意到随着取代程度的增大, 1712cm^{-1} 及 749cm^{-1} 处的相对吸收强度随之增大(图 2), 而在 2887cm^{-1} 处出现的峰为 C_6 亚甲基饱和 C-H 伸缩振动谱带, 与化学反应变化无关。因此, 若以 1712cm^{-1} 及 749cm^{-1} 处的峰为探针谱带, 以 2887cm^{-1} 处的峰为参比谱带, 两者吸收高度的相对比值应当与邻苯二甲酰壳聚糖的取代度成线性关系, 其工作曲线可用来直接计算取代度。基线作法见图 2 虚线所示。

由图 3 可见, 分别以两条不同的特征谱带为探针谱带对邻苯二甲酰壳聚糖中酰胺酸的取代度所作的工作曲线均呈较好的线性关系(图中为 y 为探针谱带对参比谱带的比值, x 为取代度)。以 1712cm^{-1} 的谱带为探针谱带时, 则工作曲线的斜率为 1.130, 线性相关系数 $R=0.997$; 以 749cm^{-1} 的谱带为探针谱带时, 则工作曲线的斜率为 0.120, $R=0.977$ 。可见, 1712cm^{-1} 和 749cm^{-1} 这两条不同的探针谱带均可用于测定邻苯二甲酰壳聚糖中酰胺酸的取代度。

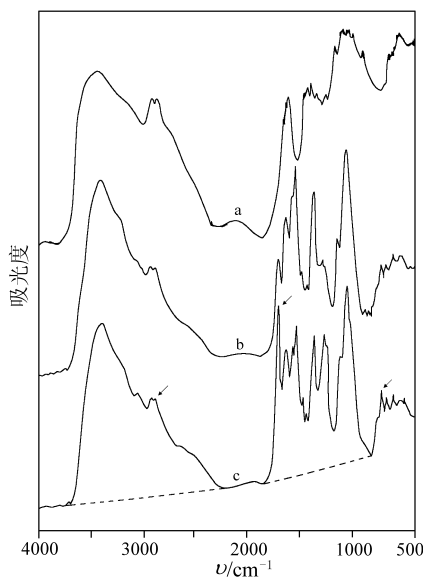


图 2 壳聚糖(a)和邻苯二甲酰壳聚糖(b)、(c)的红外谱图

Fig 2 FT-IR spectra of chitosan and PCS
虚线表示基线作法

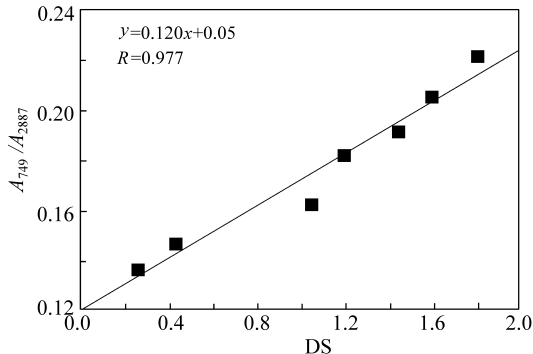
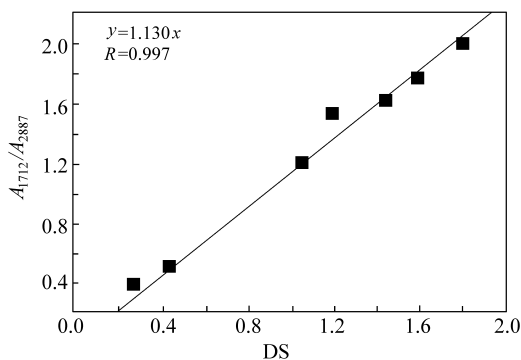


图 3 邻苯二甲酰壳聚糖的 $A_{\text{探针}}/A_{\text{参考}}$ 对 DS 作图的工作曲线

Fig 3 The plot of $A_{\text{probe}}/A_{\text{reference}}$ vs DS value for phthaloyl chitosan

参 考 文 献

- [1] 蒋挺大, 甲壳素. 北京: 中国环境科学出版社, 1999: 117.
- [2] 杨安乐, 陈长春, 孙康等. 现代化工, 1999, 19(4): 50~52.
- [3] Nishimura S I, Kohgo O, Kurita K et al. Macromolecules, 1991, 24(17): 4745~4748.
- [4] Kurita K, Ichikawa H, Ishizeki S et al. Macromol. Chem, 1982: 1161~1169.
- [5] Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Macromolecules, 1993, 26(22): 5999~6006.
- [6] Shigehiro H, Akinhiro U, Min Z. Carbohydrate Research, 1994, 256: 331~336.
- [7] Saman T, Kurita K, Ogura K et al. Polymer, 1978, 19: 458~459.
- [8] 沈德言. 红外光谱在分子中的应用. 北京: 科学出版社, 1982: 67~69.