

3 结论

采用相转移催化法合成标题化合物,其工艺简单,原料价廉,反应产率较高,便于工业化生产。

参 考 文 献

1 Dhirendra G N Pandey B S. *Corr Prev Contr*,

1980; 27(3): 13

2 Kayoshi Futaki *J Pharm Soc Japan*, 1954; 74: 1365

3 Fredga A. *Acta Chem Scand Ser B*, 1977; 31: 869

4 Ram Siya, Wise D S. *Townsend L B. J Heterocycl Chem*, 1985; 22(5): 1269

修稿日期: 1998. 5. 18

低碱度甲壳素脱乙酰工艺及动力学研究

蔡中丽 马晓红

李细峰

(厦门大学海洋系 厦门 361005)

(厦门火炬高技术产业建设发展公司 厦门 361006)

摘要 研究 25% 氢氧化钠醇水反应介质中醇含量变化对甲壳素脱乙酰反应的影响,产物脱乙酰度随反应时间和反应温度的变化规律,推出脱乙酰反应为一级反应,求得反应活化能为 $3.6 \times 10^4 \text{ J/mol}$

关键词 甲壳素 壳聚糖 脱乙酰 动力学

1 前言

目前甲壳素脱乙酰反应一般在 40% ~ 60% (w/v) 浓氢氧化钠水溶液中于 65~ 130 °C 加热非均相进行,产物壳聚糖的脱乙酰度随反应时间、温度和碱度的增大而提高^[1-4]。骆广生等的研究表明氢氧化钠浓度低于 30% 时,即使提高反应温度及时间,产物的脱乙酰度也不能大于 50%^[1]。由于浓碱是强腐蚀性物质,存在严重的环境污染问题,因此,探索低碱度甲壳素脱乙酰工艺,是顺应环保要求的。

催化能力随碱性增大而增强,由于乙醇钠的碱性大于氢氧化钠的,因此,反应介质中含乙醇,理论上应该有利于甲壳素的脱乙酰反应^[5]。本实验研究 25% 氢氧化钠醇水反应介质中醇含量变化对甲壳素脱乙酰反应的影响,以及该反应在 1: 1(v/v) 醇水条件下的动力学行为,一方面验证以上假设,另一方面求出脱乙酰反应的动力学方程,为制备一定脱乙酰度壳聚糖选择反应温度及时间提供理论指导。

2 实验

2.1 材料

甲壳素脱乙酰反应是碱催化反应,碱的

壳聚糖(脱乙酰度 66.7%),本实验室陈慈美老师提供;其它试剂均为分析纯

2.2 仪器

电热恒温水浴锅,上海医疗器械五厂;电热恒温干燥箱,上海医用仪表厂;752紫外光栅分光光度计,上海第三分析仪器厂。

2.3 脱乙酰反应

由于酸碱滴定法测定脱乙酰度要求样品的脱乙酰度大于 65%,因此,为了缩短反应时间及便于研究反应动力学,本实验采用的反应物不是脱乙酰度为 0 的甲壳素,而是取 0.20 g 脱乙酰度(以下简称 D. D.)为 66.7% 的壳聚糖于磨口三角锥瓶中,依次加入 100% (w/v) NaOH 5.0 ml,一定体积的蒸馏水和一定体积的 95% 乙醇,使反应总体积为 20.0 ml,NaOH 浓度 25%。在一定温度下恒温冷凝回流反应一定时间

2.4 脱乙酰度测定:酸碱滴定法^[6]

3 结果与讨论

3.1 醇含量变化对产物脱乙酰度的影响

0.20 g 壳聚糖在醇水比例不同的 20.0 ml 25% NaOH 醇水溶液中,于 76 °C 恒温反应 10.0 h,产物的脱乙酰度增加值随乙醇在总反应溶液中的比例变化趋势如图 1 所示。随乙醇比例增大,ΔD. D. 增大,这说明在反应介质中添加乙醇可以增加产物的脱乙酰度。

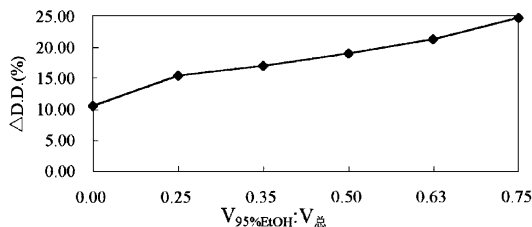


图 1 乙醇含量变化对脱乙酰度增加值的影响

(反应物: 0.20 g 壳聚糖, D. D. = 67.6%; NaOH(w/v): 25%; 醇水总体积: 20.00ml; 反应温度: 76 °C; 反应时间: 10 h)

当 95% 乙醇的体积与总体积之比大于 0.5 时,产物显黄色,其溶液在 310 nm 处有吸收峰,这可能是由于氧气在乙醇中的溶解

度远大于在水中的溶解度,随着介质中乙醇比例增加,介质中溶解氧的浓度增大,导致产物氧化程度增大的缘故。

3.2 脱乙酰反应动力学研究

为了减小氧化副反应对脱乙酰反应的干扰,采用 0.20 g 壳聚糖于 20.0 ml 25% NaOH 醇水 ($V_{95\%乙醇} : V_{总} = 0.5$) 溶液中,分别于 40 °C 55 °C 和 70 °C 恒温反应一定时间后测定脱乙酰度。将 40 °C 55 °C 和 70 °C 反应温度下产物的 $[-\ln(1 - D. D.)]$ 分别对反应时间 t 作图,得到斜率分别为 1.7×10^{-2} 3.5×10^{-2} 和 5.8×10^{-2} , 相关系数分别为 0.96 0.98 和 0.99 的三条直线,如图 2 所示,这说明脱乙酰反应为一级反应,40 °C 55 °C 和 70 °C 下的反应速率常数分别为 $1.7 \times 10^{-2} h^{-1}$ $3.5 \times 10^{-2} h^{-1}$ 和 $5.8 \times 10^{-2} h^{-1}$ ^[5]。

根据阿累尼乌斯经验式: $\ln k = E_a / RT + B$, 将 $\ln k$ 对 $-1/RT$ 作图,得到一条直线,如图 3 所示,斜率(即反应活化能) $E_a = 3.6 \times 10^4 J/mol$, 截距 $B = 9.91$, 相关系数 0.98

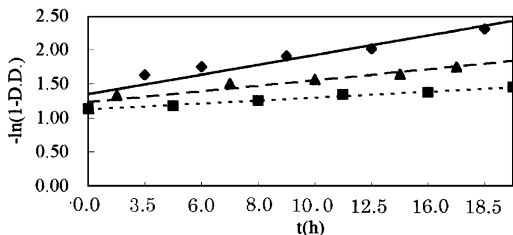


图 2 -ln(1-D. D.)随反应时间变化曲线

—◆— 70 °C -▲- 55 °C ...■... 40 °C

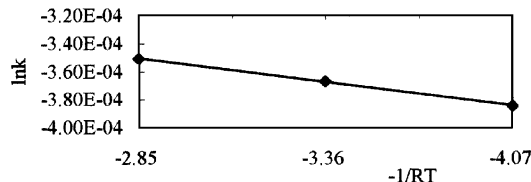


图 3 ln k 随 -1/RT 变化曲线

4 结论

反应介质中添加乙醇可减小甲壳素脱乙酰工艺中所需碱的浓度。其它反应条件相同的情况下,反应介质中乙醇含量增加将提高产物的脱乙酰度。

25% NaOH醇水 ($V_{95\% \text{乙醇}} : V_{H_2O} = 1 :$

1)介质中甲壳素脱乙酰反应为一级反应,求得动力学方程:

$$\ln(1 - D/D_0) = -kt$$

$$\ln k = -3.6 \times 10^3 / RT + 9.91$$

式中 D_0 、 D 为产物脱乙酰度, k 单位: $1/h$, t 单位: h

根据以上方程,可估算在同样反应介质下,于任一反应温度,获得任一脱乙酰度壳聚糖所需的反应时间,如 $76^\circ C$ 时,由脱乙酰度为零的甲壳素制备脱乙酰度为 75% 的壳聚糖需反应 17 h

参 考 文 献

- 1 骆广生,高满春.天然产物研究与开发,1994; 6 (2): 84-89
- 2 严 俊.化学通报,1984;(11): 26-31
- 3 刘 红,张水华,高孔荣,杨定国.化学世界,1994; 35(6): 303-306
- 4 周汝忠,李怀录.石油大学学报(自然科学版),1995; 19(6): 93-96
- 5 傅献彩,陈瑞华编.物理化学(下),北京:高等教育出版社,1980 395-397, 186-193, 211-212
- 6 陈 盛,陈祥旭.化学世界,1996; 37(8): 419-422

修稿日期: 1998. 4. 28

用酰胺缩醛合成羧酸酯的研究*

张 娟 刘毅锋

(西北大学应用化学研究所 西安 710069)

摘 要 酰胺缩醛作为烷基化剂在羧酸酯化方面已取得了很好的应用效果。反应条件温和,副产物易分离,酯化产率高。讨论了酯化反应机理及各种因素对酯化效果的影响。

关键词 酰胺缩醛 羧酸 酯化

羧酸酯的合成方法目前仍然以羧酸和醇的直接酯化方法为主^[1],尽管也有以羧酸盐或羧酸酰氯为起始原料的方法。但羧酸盐和氯代烷反应条件较苛刻,产率也低,羧酸酰氯的反应活性虽高,但副反应多,选择性差,具有一定的局限性。直接酯化法为可逆反应,需设法分离副产物水或采用相当大过量的醇,才能提高产率。多年来酯化催化剂的改进的确能加快反应速度,增加产率,但在一些情况下,羧酸对催化剂敏感,例如柠檬酸在酸性酯化时就容易脱羧生成丙酮酸。羧酸的空间位阻也会使直接酯化难以进行,因此,必须采用高活性酯化剂进行酯化。常用的硫酸二甲酯和碘甲烷有剧毒、致癌,偶氮甲烷易爆炸。Raber等^[2]用甲四氟硼酸三烷基氧 作为酯

化剂,酯化效果较好,但四氟硼酸三烷基氧的制备、储藏以及酯化副产物的分离都较繁琐。以酰胺缩醛作为酯化剂,反应条件温和,产率高,酯化副产物 DMF和醇经蒸馏后易分离,对于那些结构复杂、有空间位阻的羧酸,能在较温和的条件下定量酯化,具有理想的酯化效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

DMF二甲基缩醛; DMF二乙基缩醛; DMF二正丁基缩醛均为自制。对硝基苯甲酸; 苯甲酸; 顺丁烯二酸; 对苯二甲酸; 间硝基苯甲酸; 柠檬酸; 硬脂酸均为化学纯

样品沸点采用蒸馏法测定,熔点用 XT-4型显微熔点测定仪测定,元素分析用 PE-

* 陕西省教委资助课题