

褐藻酸苄酯的合成与表征

甘纯玑 蔡乐珍

(福建师范大学高分子研究所,福州)

收稿日期: 1989年2月14日

关键词 褐藻酸苄酯,合成,表征,溶解性

提要 以氧化银为催化剂,于室温下使褐藻酸与氯苄在DMF中反应,合成了褐藻酸苄酯,并用IR, $^1\text{H-NMR}$, GPC, UV, TG, DTA对其结构进行表征。试验表明,合成的褐藻酸苄酯可溶于甲酰胺,乙二醇、丙二醇和水,在二甲基甲酰胺中可被溶胀。

褐藻胶是从褐藻中提取的一种天然多糖,可以广泛地应用于食品、医药、印染、造纸、电焊条等各方面。褐藻胶是由D-甘露糖醛酸和L-古罗糖醛酸组成的天然高分子,具有聚电解质的一般性质。在其每一个结构单元中,都含有一个羧基和两个羟基,因而是亲水性的。目前,试图在水体系中进一步开发其新用途是比较困难的。近年,有人将增水性基团引入褐藻胶分子中,使其溶于有机溶剂,例如,将六甲基二硅烷胺与褐藻酸反应,生成的三甲基硅基褐藻酸可溶于甲酰胺、乙二醇和丙二醇。但是,这种褐藻酸衍生物实际上很难大批量生产。

为了得到一种原料易得、成本较低、有可能转化成工业产品的可溶于有机溶剂的褐藻酸衍生物的制备方法,作者以氧化银为催化剂,在DMF介质中,于常温下合成褐藻酸苄酯,并对其结构表征和溶解性进行研究。

I. 材料与方法

I. 1. 试剂

将二甲基甲酰胺脱水、过滤和减压蒸馏;对氧化银进行研磨与干燥。

I. 2. 褐藻酸薄膜的制备

将2%褐藻酸钠溶液置培养皿中,于80℃下烘干,将形成的褐藻胶薄膜于20%硫酸中浸30min,用蒸馏水洗涤至pH值为5,再将其于丙酮中浸3h,于微波炉中干燥,即制成褐藻酸薄膜。

I. 3. 褐藻酸苄酯薄膜的合成

将氯化苄与氧化银加入二甲基甲酰胺中,搅拌,加入褐藻酸薄膜,于室温下静置至预定时间,取出薄膜,于丙酮中浸30min,干燥,即可制成褐藻酸苄酯薄膜。

I. 4. 褐藻酸苄酯粉末的制备

将褐藻酸苄酯薄膜于搅拌下溶于甲酰胺中,过滤,滤液于搅拌下滴入丙酮中,分出沉淀物,并分别用丙酮和乙醚洗涤3遍,于微波炉中干燥,研磨,即制成褐藻酸苄酯粉末。

I. 5. 红外吸收光谱测定

于Perkin-Elmer 577型红外分光光度计上用KBr压片法测定。

I. 6. 紫外-可见光吸收光谱测定

在岛津UV-250型分光光度计上测定,以水为溶剂。

I. 7. 质子核磁共振谱测定

在FT-80A型核磁共振谱仪上测定,以

D₂O 为溶剂, DSS 为内标样。

1.8. TG 与 DTA 测定

在 LCT-2 型差热分析仪上测定, 升温速度为 5°C/min, 气氛为空气。

1.9. 凝胶色谱测定

在改装的凝胶色谱仪上测定, 以水为溶剂。

II. 结果与讨论

II.1. 褐藻酸苄酯的结构表征

一般认为, 在红外光谱中, 羧酸的 C=O 伸缩振动吸收位于 1,710~1,700 cm⁻¹, 当其形成羧酸酯时, 可使该吸收频率升高, 由此可以鉴别羧酸与羧酸酯。如图 1 所示, 褐藻酸的红外光谱, 于 1,715cm⁻¹ 处有一强吸收峰, 当其与氯苄反应后, 反应产物的红外光谱于 1,760 cm⁻¹ 处出现一个新的吸收峰, 表明反应产物中存在酯基。

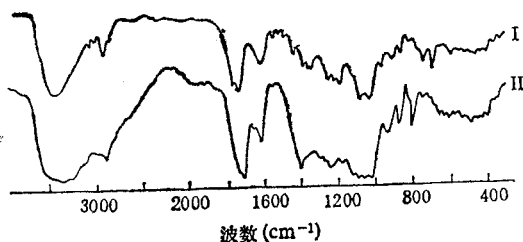


图 1 褐藻酸苄酯与褐藻酸的红外光谱
I——褐藻酸苄酯 II——褐藻酸

Fig. 1 IR spectrogram of benzyl alginate and alginic acid

I——benzyl alginate, II——alginic acid

通常在苯系的红外光谱中, 在 3,100~3,010 cm⁻¹ 范围内会出现由苯核 =C—H 引起的一组谱峰。在本文的反应产物红外光谱中, 于 3,040~3,070 cm⁻¹ 处出现一组新的谱峰, 因而可以认为, 在其中存在苯核结构。700 cm⁻¹ 与 760cm⁻¹ 处出现的吸收峰进一步表明, 该苯环结构是单取代的苯环结构形式, 该谱峰是由于 =C—H 面外弯曲振动引起的。因此可以认为, 该反应产物是褐藻酸苄酯, 其反应式可表示如下:

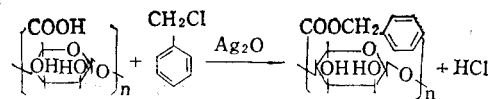


图 2 中, 7.40×10^{-6} 处有一弱谱峰, 这也进一步证实了反应产物分子中存在苯环结构。由于该谱峰的强度很弱, 因而可以认为, 该反应的反应率很低。

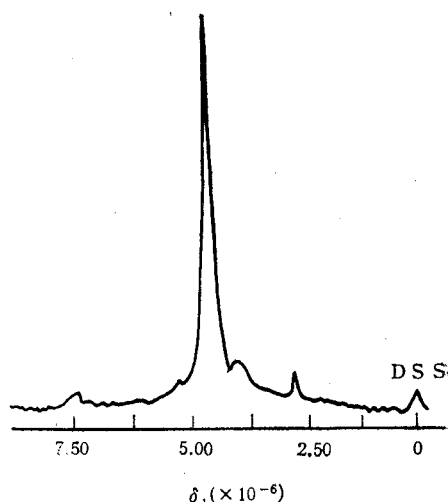


图 2 褐藻酸苄酯的 ¹H-NMR 谱

Fig. 2 ¹H-NMR spectrogram of benzyl alginate

图 3 表明, 虽然在褐藻胶分子中引入苄基以后, 有可能使其分子链的刚性改变, 改变其分子体积, 但是本文的反应产物的转化率较低, 因此, 仍可将从凝胶色谱测定的结果用于比较反应前后褐藻胶的分子量与分子量分布的变化。经过一系列处理过程之后, 反应产物的谱峰向高淋洗体积 (低分子量) 方向扩展, 高分子量的谱峰降低, 这表明其平均分子量下降了。谱峰的分布范围也加宽了, 这表明其分子量分布范围也扩大了。因而可以认为, 在处理过程中, 褐藻胶可能发生降解, 其历程尚待进一步探讨。

在反应产物的紫外-可见光谱中, 未发现明显的吸收峰。

反应产物的 TG 曲线表明, 当温度超过 168°C 时, TG 曲线明显下降。因而可以认为,

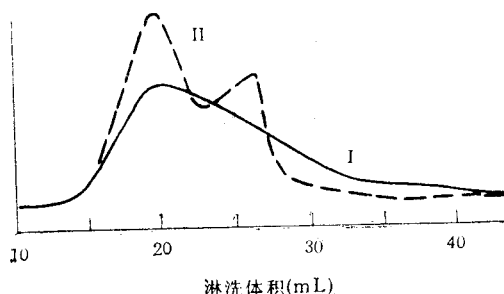


图3 褐藻酸苄酯与褐藻酸钠的凝胶色谱

I——褐藻酸苄酯; II——褐藻酸钠

Fig. 3 Gel chromatogram of benzyl alginate and sodium alginate

I——benzyl alginate, II——sodium alginate

在该温度下反应产物开始分解。在反应产物的 DTA 曲线上, 于 293°C 处有一吸热峰, 于 387°C 处有一放热峰, 其归属尚待进一步探讨。

II. 2. 褐藻酸苄酯的溶解性

褐藻酸、褐藻酸钠、三甲基硅基褐藻酸和本文合成的褐藻酸苄酯的溶解性分别列于表 1。结果表明, 在褐藻酸分子中引入苄基后, 可以明

表 1 几种褐藻胶的溶解性

Tab. 1 Dissolution of various algin

品 种 \ 溶 剂	水	甲酰胺	乙二醇	丙二醇	二甲基甲酰胺
褐藻酸	不溶解	溶 胀	不溶解	不溶解	不溶解
褐藻酸钠	溶 解	不溶解	不溶解	不溶解	不溶解
三甲基硅基褐藻酸 ¹⁾	未报道	溶 解	溶 解	溶 解	未报道
褐藻酸苄酯	溶 解	溶 解	溶 解	溶 解	溶 胀

1) 文献报道值

显改善其在有机溶剂中的溶解性, 其溶解性能可以达到, 也可能超过三甲基硅基褐藻酸。由于氯化苄的价格远比六甲基二硅烷胺低得多, 因此更有利于转化成工业产品。

III. 结 论

III. 1. 以氧化银为催化剂, 可于室温下由褐藻酸与氯化苄反应, 合成褐藻酸苄酯;

III. 2. 将苄基引入褐藻酸分子中, 即使在低反应率下, 也能明显改善其在有机溶剂中的溶解性能。

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BENZYL ALGINATE

Gan Chunji and Cai Yuezheng

(Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, China)

Received: Feb. 14, 1989

Key Words: Benzyl alginate, Synthesis, Characterization, Solubility

Abstract

Alginate is a hydrophilic natural polysaccharide from brown seaweed with a wide application. Owing to the increasing interest in introducing the hydrophobic group into the alginate molecule, alginic acid and benzyl chloride were let to react in DMF with silver oxide as catalyst at room temperature to synthesize benzyl alginate, which was characterized by IR, ¹H-NMR, GPC, UV, TG, and DTA. Solubility measurement shows synthesized benzyl alginate was soluble in formamide, glycol, propylene glycol, and water, and swollen in DMF.