

烷基糖苷平均聚合度和 α -、 β -吡喃葡萄糖苷比例影响因素的研究

金 欣 张淑芬 杨锦宗 唐炳涛 于 宁 祝明贵
(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要:以一水葡萄糖、月桂醇为原料,对甲苯磺酸为催化剂,经直接苷化法合成了月桂基葡糖苷,对产品结构进行了表征,计算了烷基多苷的平均聚合度、 α -吡喃糖苷和 β -吡喃糖苷的比例。考察了反应条件对平均聚合度、 α -和 β -吡喃糖苷比例及吡喃糖苷与呋喃糖苷比例的影响。结果表明:通过改变醇糖摩尔比、反应温度、催化剂用量、反应时间等条件可有效控制平均聚合度、 α -和 β -吡喃糖苷比例及呋喃糖苷的生成。

关键词:烷基糖苷;平均聚合度; α -吡喃葡萄糖苷; β -吡喃葡萄糖苷;呋喃葡萄糖苷

中图分类号:TQ423.133

文献标识码:A

Effects from reaction conditions on DP-value, ratio of α - and β -D-lucopyranoside on alkyl polyglycosides

JIN Xin, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong, TANG Bing-tao, YU Ning, ZHU Ming-gui

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Alkyl polyglycosides (APGs) were prepared by p-toluenesulfonic acid-catalyzed acetalization of glucose with fatty alcohol mixture made of dodecanol, tetradecanol, and hexadecanol. APGs' structures were characterized, the average degree of polymerization (DP-value) and the ratio of α -D-glucopyranoside to β -D-glucopyranoside were calculated. The effects of reaction conditions on DP-value, ratio of α -D-glucopyranoside to β -D-glucopyranoside, ratio of glucopyranoside to glucofuranoside were also studied. The results show that the products with differences in DP-value, ratio of α - to β -D-glucopyranoside and ratio of glucopyranoside to glucofuranoside are gotten by controlling reaction conditions such as molar ratio of alcohol to glucose, reaction temperature, amount of catalyst, and reaction time, etc.

Key words: alkyl polyglycosides; average degree of polymerization (DP-value); α -D-glucopyranoside; β -D-glucopyranoside; glucofuranoside

烷基糖苷(alkyl polyglycoside, APG)是 20 世纪 80 年代后期发展起来的一种新型非离子表面活性剂,其合成是基于生物质资源,如天然油脂、淀粉、葡萄糖等,因此又称其为生物质表面活性剂。由于 APG 具有优越的毒理学、生态学、表面化学性质以及优良的配伍性能,已被广泛应用于洗涤、餐饮、化妆品、农业用化学品等领域^[1,2]。工业级 APG 是一个复杂的混合物,含有大量具有不同链长和平均聚合度(degree of polymerization, DP)的同系物,同时由于反应时的选择性不同,还会有一定比例的呋喃糖苷、 α -吡喃糖苷和 β -吡喃糖苷差向异构体存在^[3],而随着链长、

DP、 α -吡喃糖苷和 β -吡喃糖苷摩尔比例(α/β)以及吡喃糖苷和呋喃糖苷摩尔比例(P/F)的变化,APG 的各项性能亦会发生较大的改变,如水溶性、CMC(临界胶束浓度)、流变性、发泡力和润湿力等。因此在工业上通过控制反应条件制备具有不同链长、DP、 α/β 及 P/F 的产品用于不同的用途具有十分重要的意义。

笔者研究了在合成中能够控制 DP、 α/β 和 P/F 的方法,并初步探索反应条件对 APG 的 DP、 α/β 和 P/F 的影响以及各种异构体动力学控制和热力学控制的机制,同时建立简单、准确的分析方法。

收稿日期:2002-01-17

作者简介:金欣,男,1971 年生,博士生;杨锦宗,男,1933 年生,教授,博导,工程院院士,主要从事精细化学品结构与性能方面的研究。

1 实验

1.1 主要原料

天然脂肪醇 Lorol 1214(十二醇 75%, 十四醇 23%, 十六醇 2%), 工业品, Henkel 公司马来西亚分公司; 一水合葡萄糖, 工业品, 牡丹江医药集团公司; 氢氧化钠, AR, 沈阳试剂一厂。

1.2 C_{12/14}-APG 的制备方法

向装有搅拌器、温度计、分水器的 1 L 四颈瓶中加入脂肪醇和对甲苯磺酸, 开动搅拌并抽真空, 至残压为 2.5 kPa, 并加热至 105 ~ 125 °C。然后加入由一水葡萄糖和脂肪醇组成的悬浮液(分 30 ~ 50 次加入, 每隔 5 ~ 10 min 加一批)。加完后继续反应 30 min, 用 Fehling 试剂检验终点, 得粗产物。将粗产物冷却至 90 °C, 在常压下加入氢氧化钠, 再搅拌 30 min, 至体系 pH = 7 ~ 8。在 2.0 ~ 3.3 kPa 下蒸除过量脂肪醇, 得粗产品。

1.3 产品分析

1.3.1 质谱

高效液相色谱/质谱联用系统, HP1100, 美国惠普公司, 电喷雾电离(ESI), 正离子检测, 质量数扫描范围 0 ~ 1 500 u, 碰撞诱导解离(CID)电压为 + 50 ~ + 150 V 线性递增, 样品用蒸馏水溶解稀释。

1.3.2 核磁共振

核磁共振波谱仪, Varian INOVA400NB, 美国。

¹H NMR: 溶剂为 D₂O, 在分析前加入 F₃CCOOD, V(D₂O): V(F₃CCOOD) = 2:1, 内标 DSS, 测试温度为室温, 累加次数 8 次。

¹³C NMR: 溶剂为 C₆D₆, 内标 TMS, 测试温度为室温, 累加次数 2 208 次。

2 结果与讨论

2.1 烷基糖苷的表征及 DP、 α/β 和 P/F 的计算

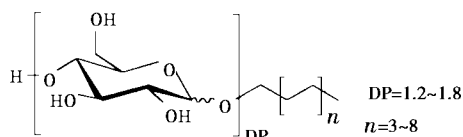


图 1 简化的烷基糖苷的分子结构

简化的 APG 的结构见图 1。它的分析一直是较难的问题, 因为工业 APG 是复杂的混合物, 含有大量同系物和异构体。目前最好的分析手段是高温气相色谱法 (HTGC)^[4], 但分析前样品需衍生化处理,

并需要大量的标准物作基准, 这在一般工业生产中难以实现。杨朕堡等^[5]首先提出采用 ¹H NMR 积分法计算 DP 和 α/β , 该方法对于分析 DP 较准确, 但由于糖环上羟基的干扰, 用于分析 α/β 会带来较大误差。也有文献^[6]报道用 ¹³C NMR 分析 α/β , 但是灵敏度较低。在以往文献中均未提及用 NMR 计算 P/F 的方法, 笔者对 ¹H NMR 积分法进行了改进, 用重水作溶剂, 消除羟基活泼氢的干扰, 同时在重水中加入三氟乙酸, 使 HDO 信号发生顺磁位移, 该法的优点是 ¹H NMR 可同时准确计算 DP 和 α/β 。由于在 ¹³C NMR 中吡喃糖苷 C₆ (α -吡喃糖苷和 β -吡喃糖苷 C₆ 的化学位移基本重合) 和呋喃糖苷 C₆ (α -呋喃糖苷和 β -呋喃糖苷 C₆ 的化学位移基本重合) 的化学位移相差较大, 易于区分, 且化学环境相近, 笔者提出利用 C₆ 的积分计算吡喃糖苷和呋喃糖苷比例的方法。

¹H NMR 数据: $\delta 4.90$ (pyranoside glc H- α , J_{1-2} 3.6 Hz), $\delta 4.40$ (pyranoside glc H- β , J_{1-2} 8.4 Hz), $\delta 3.3 \sim \delta 4.0$ (glc H-2 ~ H-6 and R H- α), $\delta 1.65$ (R H- β), $\delta 1.34$ (R, -CH₂-), $\delta 0.94$ (R, -CH₃)。

¹³C NMR 数据: $\delta 99.1$ (pyranoside glc α -C-1), $\delta 103.2$ (pyranoside glc β -C-1), $\delta 108.5$ (furanoside glc β -C-1), $\delta 68.5 \sim \delta 81.5$ (glc C-2 ~ C-5 and R, -OCH₂-), $\delta 61.5$ (pyranoside glc C-6), $\delta 64.4$ (furanoside glc C-6), $\delta 22.7 \sim \delta 32.0$ (R, -CH₂-), $\delta 14.0$ (R, -CH₃), glc 代表糖环, R 表示烷基。

ESI-MS 数据: 准分子离子峰, m/z 371 ([C₁₂G₁ + Na]⁺), m/z 399 ([C₁₄G₁ + Na]⁺), m/z 533 ([C₁₂G₂ + Na]⁺), m/z 561 ([C₁₄G₂ + Na]⁺), m/z 695 ([C₁₂G₃ + Na]⁺), m/z 857 ([C₁₂G₄ + Na]⁺), m/z 885 ([C₁₄G₄ + Na]⁺), 电喷雾质谱数据表明这里合成的 APG 由单苷、二苷及多苷组成。

2.2 反应温度对 DP 和 α/β 的影响

表 1 列出了反应温度对 DP 和 α/β 的影响。当反应温度低于 100 °C 时, 葡萄糖的转化率很低, 只有 20% 左右, 当反应温度提高 10 °C, 糖的转化率迅速提高至 99% 以上, 即温度提高使反应速率迅速上升, 并且化学平衡向有利于糖苷生成的方向移动。

随着反应温度的提高, DP 值先呈上升趋势, 而后又趋于平缓, 说明升高温度能够促进糖苷与糖之间的聚合反应, 即糖环之间苷键的热稳定性要高于糖环与烷基生成的苷键, 但由于糖被分批加入醇中, 醇相对糖大大过量, 糖与醇的反应速率要远高于糖

与糖苷之间的聚合速率,因此当温度由 115℃ 继续升至 125℃ 时,DP 基本没有变化,而且反应温度超过 120℃ 后,副反应增多,产品色泽加深,说明通过反应温度调整 α/β 是有限度的。从 α/β 随温度变化的结果可看出,温度升高利于生成 α -糖苷,低温利于生成 β -糖苷,即 α -糖苷为热力学控制, β -糖苷为动力学控制。为了考察 α -体和 β -体的稳定性,将 3、4 号产品用 D_2O 和 F_3CCOOD (二者的体积比为 2:1) 溶解,加热使糖苷水解(在室温下未发现糖苷发生水解),然后用 1H NMR 分析水解后 α/β ,即 $n'(\alpha):n'(\beta)$ 的变化,发现水解后 α/β 增大,说明 β -体比 α -体更易水解,也解释了在产品中 α -吡喃糖苷在比例上始终占优势的原因。因此可利用 α -吡喃糖苷和 β -吡喃糖苷热力学稳定性的不同,通过控制反应温度和反应时间调整 α/β 。

表 1 反应温度对 DP 和 α/β 的影响

编号	$T/^\circ C$	转化率(糖)/%	DP	$n(\alpha):n(\beta)$	$n'(\alpha):n'(\beta)$	$n(P):n(F)$
1	95	21.8	—	—	—	—
2	105	>99.0	1.18	1.67:1	—	3.28:1
3	115	>99.0	1.26	1.72:1	2.2:1	—
4	125	>99.0	1.25	1.94:1	2.8:1	—

注: $n(\text{醇}):n(\text{糖})=6:1$, $w(\text{催化剂})=2\%$,反应时间 4 h, $n'(\alpha)$: $n'(\beta)$ 为水解后的摩尔比。

在用 ^{13}C -NMR 分析 APG 时发现,105℃ 反应产物在 $\delta 108.5$ 和 $\delta 64.4$ 处均有信号,该信号能够被分别归属为 β -呋喃糖苷 C_1 和 α -、 β -呋喃糖苷 C_6 的化学位移^[7],而 115℃、125℃ 反应产物没有发现该信号,这表明低温有利于呋喃糖苷生成,高温有利于吡喃糖苷生成,即呋喃糖苷为动力学控制,吡喃糖苷为热力学控制。由于呋喃糖苷不稳定、易水解,在合成中可控制相对较高的温度,及适当延长反应时间使呋喃糖苷转化成吡喃糖苷。

2.3 醇糖摩尔比对 DP 和 α/β 的影响

表 2 列出了醇糖摩尔比对 DP 和 α/β 的影响。随着醇糖比降低,DP 值呈上升趋势,这是由于醇糖比降低增大了糖及糖苷在体系中的浓度,使糖与糖苷间的聚合反应速率加快,DP 值增大。研究者用 Schulz-Flory 缩聚反应模型来描述烷基多苷 DP 值的变化规律^[8],并推导出 DP 的计算公式, $DP = 1 + 1/([ROH]/[Glu] - 1)$,由公式预测的 DP 值要略低于表 2 中的实测值,因为 DP 值还与其他反应条件有关。因此该公式在实际应用时还需修正。目前市场

上 APG 的 DP 值一般介于 1.2 ~ 1.6,这就需要将醇糖比调整在 (3 ~ 6):1,醇糖比过高会增加脱除醇的能耗,而过低将产生大量副产物。

表 2 醇糖摩尔比对 DP 和 α/β 的影响

编号	$n(\text{醇}):n(\text{糖})$	转化率(糖)/%	DP	$n(\alpha):n(\beta)$
5	3:1	>99.0	1.60	1.58:1
6	4:1	>99.0	1.48	1.55:1
7	5:1	>99.0	1.32	1.64:1
3	6:1	>99.0	1.26	1.72:1

注:催化剂的质量分数为 2%,反应温度 115℃,反应时间 4 h。

表 2 还表明, α/β 随醇糖比的降低亦呈下降趋势,这可能是由于醇糖比降低使糖和糖苷之间的聚合反应加快,同时两个单糖苷分子之间脱掉一分子醇而生成二糖苷的缩合反应亦加快,尽管 β -吡喃糖苷更不稳定,但由于 α -吡喃糖苷在比例上占优势, α -体发生缩合反应的几率更高,因此导致体系中 α -吡喃糖苷的比例略有降低,当 α -体和 β -体的缩合速率相当时, α/β 趋于稳定。

2.4 催化剂浓度对 DP 和 α/β 的影响

表 3 列出了催化剂浓度对 DP 和 α/β 的影响。当催化剂用量为葡萄糖质量的 0.5% 时,糖的转化率只有 12.7%,由于糖苷化反应为 SN_1 反应,要求必须有足够的 H^+ ,使糖基碳正离子能够生成。随着催化剂浓度的增加,糖趋于转化完全,DP 略有增加,说明催化剂用量对 DP 的影响较小。

表 3 催化剂用量对 DP 和 α/β 的影响

编号	$w(\text{催化剂})/\%$	转化率(糖)/%	DP	$n(\alpha):n(\beta)$	$n(P):n(F)$
8	0.5	12.7	—	—	—
9	1	>99.0	1.22	1.43:1	2.39:1
3	2	>99.0	1.26	1.72:1	—
10	5	>99.0	1.30	1.94:1	—

注: $n(\text{醇}):n(\text{糖})=6:1$,反应温度 115℃,反应时间 4 h。

催化剂用量的增加使 α/β 有明显的提高,更有利于热力学上稳定的 α -吡喃糖苷的生成。而实验中发现,催化剂用量为 1% 时,在 ^{13}C NMR 中 $\delta 108.5$ 和 $\delta 64.4$ 处能够观察到呋喃糖苷的信号,降低催化剂量有利于动力学稳定的呋喃糖苷生成,增大催化剂量有利于热力学稳定的吡喃糖苷的生成。

2.5 反应时间对 DP 和 α/β 的影响

表 4 讨论了反应时间对 DP 和 α/β 的影响。当反应时间由 3 h 增至 5 h 时,DP 值呈下降趋势,而

α/β 呈上升趋势,因为反应时间较短时,单位时间内加入醇中的葡萄糖量相对较多,单位时间内生成糖苷的量也增多,这就增加了糖与糖苷发生缩合反应的几率,使 DP 上升;同时反应时间的延长更有利于热力学稳定的 α -吡喃糖苷的生成。

表 4 反应时间对 DP 和 α/β 的影响

编号	t/h	转化率(糖)/%	DP	$n(\alpha):n(\beta)$
11	3	>99.0	1.31	1.45:1
3	4	>99.0	1.26	1.72:1
12	5	>99.0	1.15	1.75:1
13	7	>99.0	1.21	1.89:1

注: $n(\text{醇}):n(\text{糖})=6:1$,反应温度 115℃,催化剂质量分数为 2%。

将反应了 4 h 已至终点的 3 号实验产物取出一半,停止反应,另一半继续反应至 7 h,发现 DP 值略有降低, α/β 有所提高,因为超过一定的反应时间后会形成过反应混合物^[9],副反应增多,多糖苷可能会发生降解或有多烷基醚化产物生成,导致 DP 降低;同时 β -吡喃糖苷会向热力学稳定的 α -吡喃糖苷转化,使 α/β 提高。

3 结论

(1)用¹H NMR 法计算了 C_{12/14}-APG 的 DP 和 α/β ,在 D₂O 中加入 F₃CCOOD 消除了羟基活泼氢的干扰;提出用¹³C NMR 计算吡喃糖苷和呋喃糖苷比例的方法。电喷雾质谱表明,C_{12/14}-APG 由单苷、二苷和多苷组成。

(2)反应温度由 105℃ 升至 125℃,DP 先增加,而后随温度变化不大, α/β 在(1.67~1.94):1 范围

内呈上升趋势。 α -吡喃糖苷为热力学控制, β -吡喃糖苷为动力学控制;低温有利于呋喃糖苷的生成,呋喃糖苷为动力学控制,吡喃糖苷为热力学控制。

(3)随醇糖摩尔比的降低,DP 呈上升趋势,而 α/β 呈下降趋势。醇糖摩尔比在(6~3):1 范围内变化,DP 可被有效控制在 1.2~1.6。随催化剂用量由 1% 增至 5%,DP 和 α/β 分别在 1.22~1.30 和(1.43~1.94):1 范围内呈上升趋势。随着反应时间的延长,DP 降低,而 α/β 提高,即反应时间延长使 β -吡喃糖苷向热力学稳定的 α -吡喃糖苷转换。

参考文献

- [1] 杨朕,杨锦宗.烷基糖苷-新型世界级表面活性剂[J].化工进展,1993(1):43~48
- [2] Steber J, Guhl W, Stelter N, et al. Alkyl polyglycosides-ecological evaluation of a new generation of nonionic surfactants[J]. Tenside Surf Det, 1995, 32:515~521
- [3] Balzer D. Alkylpolyglucosides, their physico-chemical properties and their uses[J]. Tenside Surf Det, 1991, 28:419~427
- [4] Spilker R, Menzbach B, Schneider U. Analytik von alkylpolyglucosiden [J]. Tenside Surf Det, 1996, 33:21~25
- [5] Zhenbao Y, Jinzong Y. The properties of alkyl glycosides[A]. by Xinqin G, Xiaojun P and Weirong M. Emerging technologies in fine chemicals [C]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1995. 169~177
- [6] 周玉成,陈东军,朱萍.烷基糖苷的核磁共振分析[J].精细石油化工,1998(4):55~57
- [7] Straathof A J J, Romein J, Rantwijk F, et al. Preparation of long-chain alkyl D-glucosides by alcoholysis of 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose[J]. Starch/Stärke, 1987, 40:362~368
- [8] Finch C A. Industrial water soluble polymers [M]. New York: The Royal Society of Chemistry, 1996. 77
- [9] Biermann M, Schmid K and Schulz P. Alkylpolyglucoside-technologie und eigenschaften[J]. Starch/Stärke, 1993, 45:281~288

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站已开通,网址为:<http://www.xdhg.com.cn>、<http://www.xdhg.chinajournal.net.cn> 和 <http://www.xdhg.periodicals.net.cn>,欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法及期刊订阅方法,以及近期授权的中国化工专利公告。另外,如果您对本刊有什么建议和意见,您也可以在网站上留言。

《现代化工》编辑部