

甲壳素类液晶高分子的研究 Ⅵ. *N*、*O*-苄基壳聚糖的胆甾螺旋行为*

董炎明** 吴玉松 阮永红 王惠武 赵雅青 郭振楚 童碧海
(厦门大学材料科学与工程系 厦门 361005) (湘潭师范学院化学系 湘潭 411001)

摘 要 *N*、*O*-苄基壳聚糖在浓溶液中形成胆甾液晶相.用圆偏光二向色性谱(CD)研究了这一聚合物的螺旋行为,主要包括螺距和螺旋方向.浓度越高,螺距 P 越大,意味着胆甾相的扭转力随浓度增加而减弱. CD 谱图上观测到两类吸收,即在 570 nm 附近较宽但较强的吸收和 330 nm 附近较尖但较弱的吸收.前者归属于胆甾相层片的超分子螺旋构象,而后者可以归属于分子链的螺旋构象.改变浓度或溶剂性质时这两个层次的构象都会发生符号的变化.提高浓度(固定二氧六环为溶剂)时两种螺旋结构先后发生反转.以氯仿为溶剂(固定浓度为 65%)时两种螺旋结构均为左旋(正 Cotton 效应),但二氧六环和四氢呋喃为溶剂时均变为右旋(负 Cotton 效应).溶剂的影响可能与溶剂和高分子间形成氢键的能力有关.

关键词 甲壳素,壳聚糖,苄基壳聚糖,胆甾相,液晶,螺距,构象,CD 谱

壳聚糖衍生物液晶与其它天然高分子液晶类似,一般形成胆甾相^[1,2].胆甾相具有螺旋的层片结构,因而产生了许多特殊的光学性质,包括圆双折射、旋光、旋光色散、选择光反射、圆偏光二向色性等,这些性质很大程度上是其应用的基础.胆甾相螺旋结构有两个参量最重要,即螺距和螺旋方向,而这两个参量都可以用圆偏光二向色性谱(简称 CD)进行测定.纤维素类液晶是人们用 CD 谱对其螺旋行为研究得最多的天然高分子^[3-9].但对于甲壳素类液晶,胆甾螺旋行为的研究还很少^[10,11].为此,本文对 *N*、*O*-苄基壳聚糖的螺旋行为进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 材料和仪器

壳聚糖为厦门第二制药厂产品,脱乙酰度(酸碱滴定法)为 84%,分子量(粘度法)为 7.4×10^5 .为得到完全脱乙酰壳聚糖,参照文献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℃、 N_2 保护下处理 8 h,并重复 3 次.精制后产物的脱乙酰度用红外法测定近似为 100%.其他试剂和溶剂均为化学纯药品,溶剂使用前重蒸馏.

核磁共振谱仪为美国 Varian Unity 500 Hz, CD_3Cl 为溶剂;富立叶红外光谱仪为美国 Nicolet

Avator 360 型, KBr 压片法;紫外可见分光光度仪为美国 Beckman DU-7400;圆偏光二向色仪为日本 Jasco J-810 型,室温测定.

1.2 *N*-苄基壳聚糖的合成与表征

于三口瓶中依次加入 2 g 壳聚糖, 5 mL 苯甲醛和 10 mL 无水甲醇,磁力搅拌下于室温(20℃)反应 20 h.抽滤,得絮状白色固体,置于索氏萃取器中用无水甲醇萃取 4 h,用蒸馏水洗涤,固形物用 1.2 g NaBH₄ 还原,经过滤,真空干燥,得浅黄色固体.产物的红外特征峰为:3000~3100 cm^{-1} , 697 cm^{-1} 和 755 cm^{-1} (苯环); 1642 cm^{-1} (仲胺基的 N—H).元素分析结果表明, N 上苄基的取代度为 0.3.

1.3 *N*、*O*-苄基壳聚糖的合成与表征

于三颈瓶中加入 2 g 上述合成的 *N*-苄基壳聚糖, 10 mL 的 8 mol/L 的 NaOH 溶液, 0.15 g 十六烷基三甲基溴化铵,搅拌,在 N_2 保护下于 40℃ 水浴中反应 30 min,然后加入 15 mL 氯化苄,升温至 95℃,在此温度下继续反应 7~8 h,静置过夜,加入乙醚沉淀析出,过滤得产物,用蒸馏水洗至无 Cl⁻ 被检出为止.产品真空干燥,得微黄色固体.本合成方法参考了文献[12]和[13].产物的红外光谱特征峰与 *N*-苄基壳聚糖相似.产物的 ¹H-NMR 谱图上, δ 2.75 峰为 C₂ 上的质子峰(1H), δ 4.6 峰

为 $C_1(1H)$ 上的质子峰, 苄基上亚甲基(2H)的质子峰以及环上 $C_{3-6}(5H)$ 的质子峰都出现在 $\delta 3.0 \sim 4.3$ 之间, 而苄基的环上质子(5H)则在 $\delta 7.3$ 出峰. 由核磁结果可计算出 N 和 O 上苄基的总取代度为 0.8.

1.4 CD 样品的制备方法

在 5 mL 的带四氟乙烯密封盖的称量瓶中配置系列不同浓度的待测溶液, 静置一天. 溶液在 CD 测定前置于 100°C 的烘箱中 10 min 使之均匀化. 测定时取出约 10 ~ 20 mg 溶液, 置于两厚度为 2 mm 的石英片中压片, 并尽量使各次测定的厚度保持一致(0.2 ~ 0.5 mm).

2 结果与讨论

2.1 浓度对螺旋行为的影响

图 1 是不同浓度的 N, O -苄基壳聚糖/二氧六环溶液(液晶临界浓度为 46wt%) 的 CD 谱. 从图中可见, 超过临界浓度后 CD 谱图开始在可见光区出现宽的吸收峰. CD 峰对应的胆甾相选择光反射主要发生在可见光区, 最大选择光反射波长随着浓度的增大逐渐移向高波长. 通过选择光反射波长可以计算螺距大小. 最大选择光反射波长 $\lambda_{\max}$ 与胆甾相螺距有如下的关系^[3]: $P = \lambda_{\max} / \bar{n}$, 其中, $\bar{n}$ 为平均折射率, 对甲壳素类衍生物近似取壳聚糖的折射率 $\bar{n} \approx 1.50$ 计算. 计算结果示于图 2, 可见随溶液浓度的提高, P 越来越大. 这种情况对于已有详细研究的纤维素衍生物并不多见. 大多数纤维素衍生物的胆甾螺距随浓度的提高而变小, 只有 CTC (Cellulose tri(3-chlorophenyl) carbanilate) 等少数衍生物才变大^[3].

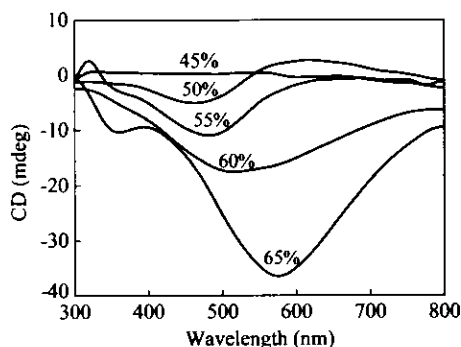


Fig. 1 CD Spectra of N, O -benzyl chitosan/dioxane solutions with different concentration

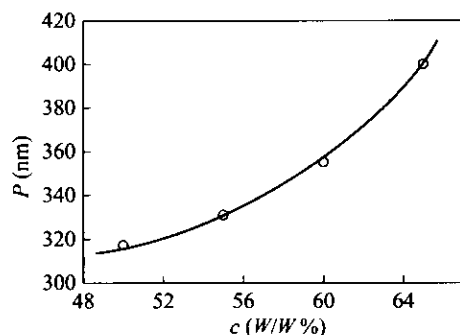


Fig. 2 The relationship between concentration and pitch of cholesteric phase of N, O -benzyl chitosan/dioxane solutions

讨论的问题. 此峰有正也有负, 显然不可能是不对称碳原子手性中心引起的旋光行为, 因为构型在改变浓度时是不可能变化的. 同时此峰在低于液晶临界浓度时仍存在, 也不可能是胆甾层片螺旋引起的. 因而可能归属于另一层次的手性即多糖分子链的螺旋构象, 由于螺旋构象同时存在苄基发色团而产生的紫外光区吸收. 所有样品的紫外光谱都在 230 ~ 270 nm 出现芳环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带^[14], 图 3 以浓度为 65wt% 的紫外光谱为例, 进一步说明 320 ~ 350 nm 的吸收不仅与苄基发色团有关. 事实上螺旋构象的存在使 CD 谱峰比原发色团的紫外光谱峰向高波长位移. 当浓度从 55wt% 增加到 65wt% 时, 科顿 (Cotton) 效应由正变负, 表明分子链的螺旋构象的旋转方向发生了改变. 参考文献中其它壳聚糖衍生物^[10,11] 和纤维素衍生物^[3] 的手性符号认定, 正科顿效应对应于左旋, 而负科顿效应则对应于右旋. 因而上述分子链的螺旋构象的旋转方向应是从左旋转变为右旋.

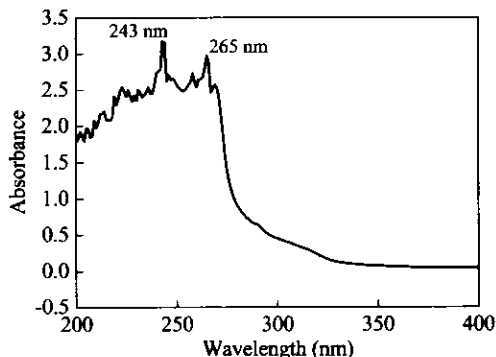


Fig. 3 UV spectrum of N, O -benzyl chitosan/dioxane solution with the concentration of 65wt%

2.2 溶剂对螺旋行为的影响

初步考察了溶剂对胆甾液晶相层片螺旋结构

从图 1 还可以观察到 320 ~ 350 nm 有另一较弱但较尖锐的吸收峰, 此峰的归属是一个值得探

的影响,结果如图 4 所示.从图 4 也可观察到两种吸收峰.较高波长的吸收峰位置在约 570 nm,归属于胆甾液晶层片螺旋结构.而较低波长的吸收峰位置在约 330 nm,这一峰有正也有负,显然也不可能是不对称碳原子手性中心引起的旋光行为,而可能归属于多糖分子链的螺旋构象.570 nm 宽峰的符号取决于溶剂.在氯仿中科顿效应为正值,但在二氧六环和四氢呋喃中科顿效应为负值,而在乙酸乙酯中科顿效应不明显.这一现象与 Matsukawa 等报道的全同聚萘乙基甲基丙烯酰胺的情况非常类似^[15].Matsukawa 等利用二氯乙烷和二氧六环作为溶剂,发现二氧六环能破坏聚合物分子内的部分氢键,从而构象平衡态的能量发生了微小的变化,这一微小变化导致了 CD 谱的明显变化,用二氯乙烷为溶剂时科顿效应为正值,用二氧六环为溶剂时科顿效应为负值.在本文情况下从三氯甲烷的正值变为二氧六环的负值,即胆甾层片扭转方向相反同样也可能是由于氢键作用的变化引起的.

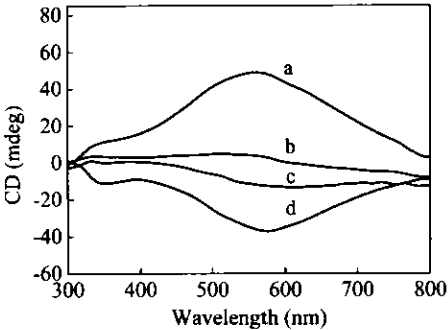


Fig. 4 Effect of solvents on helicoidal behavior of *N*、*O*-benzyl chitosan cholesteric liquid crystal at the same concentration (65wt%)
a) Chloroform; b) Ethyl acetate; c) Tetrahydrofuran; d)Dioxane

若用溶剂的溶度参数氢键力分量 δ_h 来表征氢键的大小,则四氢呋喃、二氧六环、乙酸乙酯和氯仿的 δ_h ^[16] 依次为 8.0、7.4、7.2 和 5.7(MPa)^{1/2},表明氯仿较难以形成氢键而二氧六环和四氢呋喃较易形成氢键.这一差别导致科顿效应符号的不同.

2.3 两种层次的螺旋方向变化的关系

两种层次的螺旋结构如图 5 所示.螺旋的分

子构象使分子很象刚性棒,这些刚棒在胆甾层片内平行取向.从图 1 和图 4 可见这两种层次的螺旋方向变化是有一定关系的.图 4 的关系较为简单.左旋分子链构象伴随着左旋的超分子螺旋结构(即扭转的层片结构),相反亦然.这一现象 Kimura 等^[17] 在多肽液晶中已观察到并有理论解释.

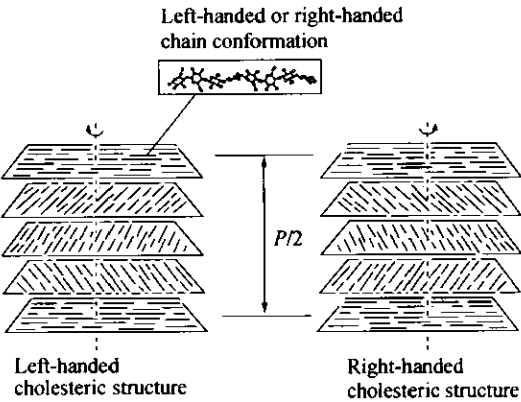


Fig. 5 Schematic illustration of helicoidal structures at two levels

对于图 1,关系就较为复杂.两种层次结构的螺旋方向的反转是先后发生的.在 50wt% 时可见光区一部分波长(540~800 nm)下出现正的吸收,说明超分子螺旋结构是左旋的,另一部分波长(380~540 nm)下出现负的吸收,说明是右旋的.但到 55wt% 时全部为负的吸收,意味着超分子螺旋结构全部变为右旋,此时新出现了紫外区(320 nm)的吸收,归属于左旋的分子链构象.左旋的分子链构象到 65wt% 才出现反转.整个过程是随浓度增加胆甾相超分子螺旋结构先反转,然后分子链构象接着再反转,意味着超分子螺旋结构的反转更为容易.由于一般天然高分子常处于较低能量的左旋构象,因而分子链构象从左旋反转为右旋可能涉及较大的能量变化.而胆甾相层片的超分子螺旋结构在不同条件下有左旋也有右旋,没有择优发生的报道,可见其反转较易产生.在另一衍生物 *N*-邻苯二甲酰化壳聚糖胆甾溶液中也观察到分子链构象和超分子螺旋结构先后反转的现象,将于另文报道.

致谢 感谢章慧、方雪明在 CD 测定中给予的帮助.

REFERENCES

- 1 Dong Y, Yuan Q, Huang Y. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 2000, 38: 980 ~ 986
- 2 Dong Yanming(董炎明), Wu Yusong(吴玉松), Wang Mian(王勉). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2): 172 ~ 176
- 3 Zugenmaier P. In: Demus D, Goodby J, Gray G W, Spiess H W, Vill V eds. *Handbook of Liquid Crystals*. Vol 3. New York: Wiley-Vch, 1998. 454 ~ 482
- 4 Pawlowski W P, Gilbert R D. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1987, 25: 2293 ~ 2301
- 5 Ritcey A M, Holme K R, Gray D G. *Macromolecules*, 1988, 21: 2914 ~ 2917
- 6 Ritcey A M, Gray D G. *Macromolecules*, 1988, 21: 1251 ~ 1255
- 7 Guo J X, Gray D G. *Macromolecules*, 1989, 22: 2082 ~ 2085
- 8 Guo J X, Gray D G. *Macromolecules*, 1989, 22: 2086 ~ 2090
- 9 Harkness B R, Gray D G. *Can J Chem*, 1990, 68: 1135 ~ 1149
- 10 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, 1993, 26: 5999 ~ 6006
- 11 Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. *Macromolecules*, 1993, 26: 6007 ~ 6010
- 12 Jiang T(蒋挺大). *Chitin(甲壳素)*. Beijing(北京): Chinese Environment Science Press(中国环境科学出版社), 1999. 61 ~ 116
- 13 Jiang T(蒋挺大). *Science Bulletin(科学通报)*, 1984, 29: 792 ~ 795
- 14 Dong Y(董炎明). *Applicable Analysis Techniques of Polymer Materials(高分子材料实用剖析技术)*. Beijing(北京): Chinese Petroleum Chemistry Press(中国石化出版社), 1997. 210 ~ 211
- 15 Matsukawa S, Tang Z, Watanabe T. *Phys Chem Indust Appli Gellan Gum*, 1999, 114: 15 ~ 24
- 16 Brandrup J, Immergut E H. *Grulke in Polymer Handbook*. 3rd Ed. New York: John Wiley & Son, 1989. VII/540
- 17 Kimura H, Hosino M, Nakano H. *J Phys Soc Jpn*, 1982, 51: 1584 ~ 1590

STUDIES ON CHITIN-BASED LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

VI. HELICOIDAL BEHAVIOR OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTALS

FOR *N*, *O*-BENZYL CHITOSAN

DONG Yanming, WU Yusong, RUAN Yonghong, WANG Huiwu, ZHAO Yaqing

(Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

GUO Zhenchu, TONG Bihai

(Department of Chemistry, Xiangtan Teachers College, Xiangtan 411001)

Abstract *N*, *O*-Benzyl chitosan formed cholesteric liquid crystalline phase in concentrated solutions. The helicoidal behavior (including mainly helix pitch and twist sense) of this polymer was studied by means of circular dichroism (CD). The higher the concentration was, the larger the pitch was, implying the twisting power decreased with the increase of concentration. Two kinds of absorption can be observed in CD spectra. A broad and strong band appeared at 570 nm, but another sharp and weak band appeared at 330 nm. The former arose from the supermolecular helicoidal structure of cholesteric layers; the latter may arise from the helical conformation of chains. Both levels of helicoidal structures changed their signs, when the concentration or solvent varied. When the solution concentration increased (using dioxane as solvent), the two levels of helicoidal structures inversed from left-handed to right-handed one by one. When chloroform was used as solvent and the concentration was 65wt%, the handedness of the two helicoidal structures was left-handed (positive Cotton effect), but when dioxane or THF was used with the same concentration, a reversed handedness was observed. The influence of solvent may be related to the formation of hydrogen bonds between the solvent molecules and the polymer chains.

Key words Chitin, Chitosan, Benzyl chitosan, Cholesteric, Liquid crystal, Helix pitch, Conformation, Circular dichroism