

羟丙基田菁胶的结构研究*

王 著 赵根锁 刘海林 张国宝

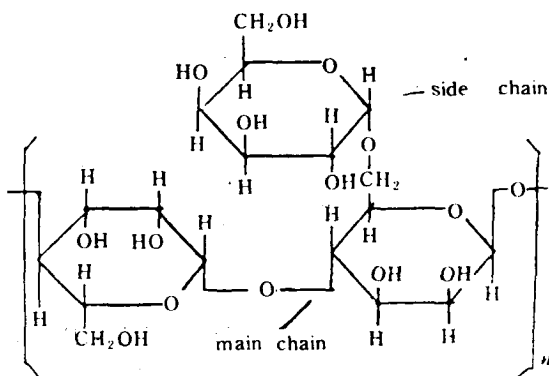
(河南化学所, 郑州, 邮政编码: 450003)

摘 要

本文用 IR、 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR、MS、元素分析手段对田菁胶原粉和环氧丙烷反应的合成样品进行系统地结构研究, 证明样品为羟丙基型半乳甘露聚糖类, 其主结构与田菁胶原粉一致, 并用 ^1H -NMR 法测定了羟丙基田菁胶的醚化度(D. S).

关键词 羟丙基田菁胶、醚化度、多糖

田菁胶(TQ)系由豆科类田菁植物的种子提取而成。黄启华已对田菁胶原粉的组成作了研究^[1], 认为其主链是 β , 1,4-甙键连接的甘露糖, 并含有 α , 1,6-甙键连接的半乳糖侧链其甘露糖与半乳糖之比为2:1。田菁胶原粉的结构式如下:



Structural formula of TQ

由田菁胶的分子结构不难看出, 它是一种非离子型半乳甘露聚糖, 结构式中邻位顺式羟基的存在, 决定了它具有特殊的性能, 被广泛地应用于石油、建筑、医药、印染等二十多个行业, 因此, 其分子结构的研究引起了人们的广泛注意。

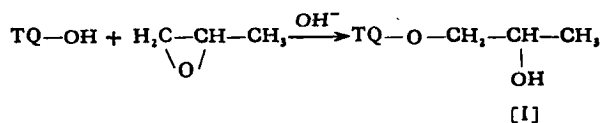
本文在对羟丙基田菁胶 HT (hydroxypropyl TQ 缩写 HT) 样品进行结构分析的同时, 给出了 TQ、美国改性瓜胶 (WG) 的相应图谱, 构成对 HT 的完整分析, 证明样品属羟丙基型半乳甘露聚糖类, 其主结构与 TQ 相一致。迄今为止, 研究 HT 结构及 NMR 法测定 HT 的醚化度, 文献报道较少。

* 1991年3月20日收到

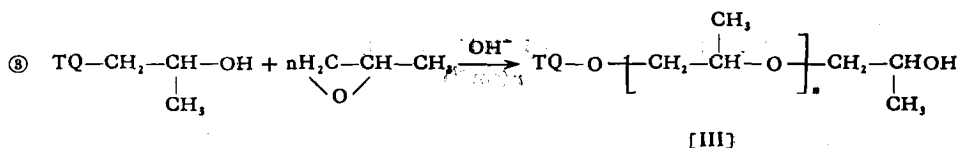
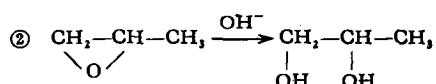
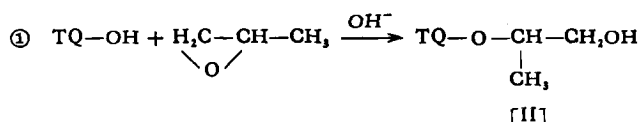
实 验 部 分

1. 样品制备^[2]

(1) HT 制备原理



付反应:



(2) 制备方法

HT 系用田菁胶原粉和环氧丙烷 (1,2-epoxy propane 缩写 EP) 为原料, 以乙醇为介质加入氢氧化钠和其它助剂, 搅拌反应一定时间, 然后过滤、烘干、粉碎而成。

2. 实验条件

元素分析采用意大利 1106 型元素分析仪, 高纯氮气作载气; IR 测试采用 KBr 压片, 在 PE 580 B 型红外光谱仪上进行; MS 测试采用 JMS-D₁₀₀ 质谱计, JMA-2000 数据系统, 电离能 75eV, 离子化电源 300 μ A, 程序升温法; NMR 测试采用 VARIAN XL-200、BRÜKER MSL-400 核磁共振波谱仪, D₂O 作溶剂。

结 果 和 讨 论

1. 元素分析

表 1 是经过提纯的 HT、TQ、WG 的元素分析数据:

Tab. 1 Element analysis data of HT, TQ, WG

Samples	C (%)	N (%)	H (%)
TQ	38.54	2.57	6.18
HT	41.72		6.72
WG	38.62		6.33

Note: Samples are extracted by ethanol after it dissolved in water

由表 1 可以看出, HT 的碳氢含量大于 TQ 的含量, 其元素分析数据与 WG 基本一

致。TQ 经过化学改性后,氮元素消失,表明 TQ 中的蛋白质类成分已被除去,产品中半乳甘露聚糖含量提高了。HT 的碳氢含量略大于 TQ,表明付反应③没有发生,则合成样品结构不是 III 式,可能是 I 或 II 的结构式;同时表明付反应②也没发生,EP 并没有发生水解,由此推断,在碱介质下,EP 水解所需能量大于醚化反应的能量,这和工业上 EP 在碱作用下,开环条件是温度 100—200°C 稍加压的结论相吻合。

2. 红外光谱 (IR)^[3]

图 1 是 HT、TQ、WG 的红外光谱图。

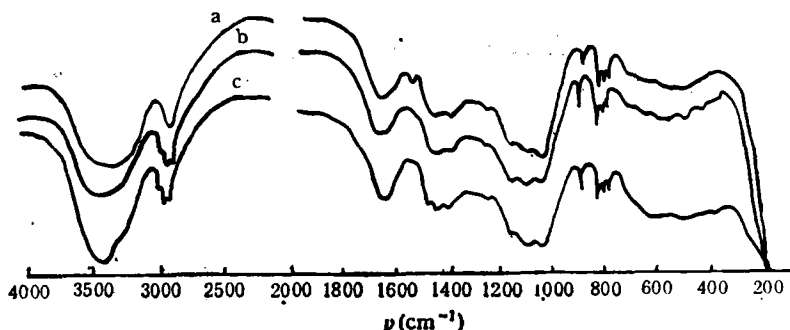


Fig. 1 a. IR spectrum of TQ; b. IR spectrum of WG; c. IR spectrum of HT

其 TQ、HT、WG 的红外光谱归属见表 2

Tab. 2 Chief adsorption peaks of TQ, HT, WG

Adsorption peak (cm ⁻¹)	Assignment	Note
3500—3200	$\nu_{\text{-OH}}$	no TQ weak
2970	$\nu_{\text{as, -CH}_3}$	
1650	water peak	
1455	$\delta_{\text{as, -CH}_3}, \delta_{\text{as, -CH}_2}$	
1410	$\delta_{\text{-OH}}$	
1150	$\nu_{\text{-C-O-C-}}$	
1080	$\nu_{\text{C-O}}$ (secondary alcohol)	
1020	$\nu_{\text{C-O}}$ (primary alcohol)	
870	$\delta_{\text{C-H}}$ (Cyclitolacetal)	

由表 2 可以看出,除 TQ 无 2970 cm⁻¹ 峰外, TQ、HT、WG 的其余主要吸收峰一致,表明三种物质的主体结构一致。表 2 中 $\nu_{\text{-OH}}$ 的吸收峰比游离羟基低约 ~100cm⁻¹,证明半乳甘露聚糖分子中的羟基形成了氢键; TQ 中没有 2970cm⁻¹ 吸收峰,表明 TQ 结构中并没有羟丙基组份。由谱图还可看出, 920cm⁻¹ 为吡喃糖环振动峰; 800cm⁻¹ 是吡喃糖环的呼吸振动峰(扩张运动)。由表 2 得出, $\nu_{\text{as, -CH}_3}$ (2970cm⁻¹) 峰的出现,证明田菁胶原粉和环氧丙烷发生了醚化反应,其分子中含有甲基,合成的样品属羟丙基型半乳甘露聚糖类。

3. 核磁共振谱(NMR)^[4-5]

(1) NMR 谱图归属:

核磁共振技术,已成为研究化学结构的重要手段之一。通过析谱,可以获得许多确定

分子结构的重要信息。

图2、图3是 HT、TQ 和 WG 的核磁共振图谱其谱，图归属见表3、表4。

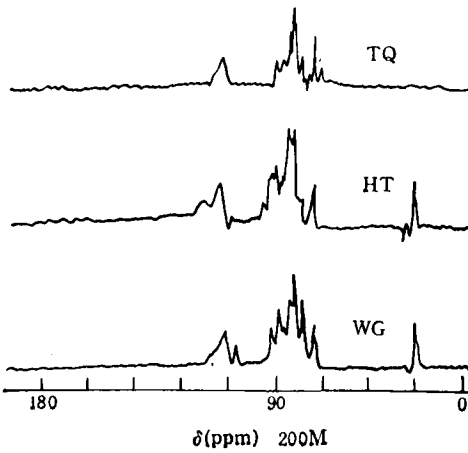
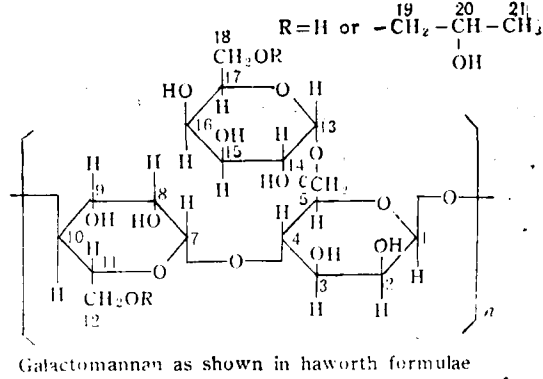


Fig. 2 ¹³C-NMR spectra of TQ, HT, WG

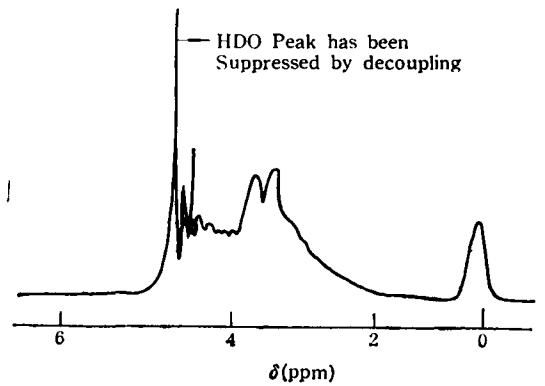


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of HT apparatus XL-200M solvent D₂O

Tab. 3 ¹³C-NMR chemical shifts of HT, TQ, WG δ(ppm)

Samples	δ (ppm)	Assignment(carbon count)
HT, WG	19.45, 19.40	21
	62.19—62.5	6, 8, 12
	71.45	19, 20, 18
	70.63	5, 11, 17
	101.92—101.34	1, 7, 13

TQ Except no 19, 20, 21 peak the rest is in keeping with carbon shifts of HT, WG

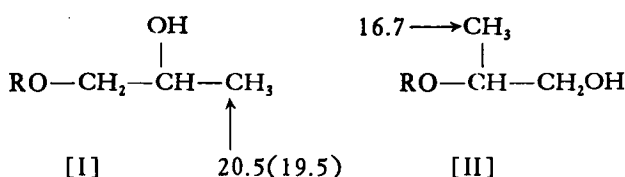
由表3看出, HT、WG 都有甲基碳峰, TQ 则没有, 表4中 δ_{H1.037ppm} 是甲基氢峰。综合表3表4的归属结果, 证明样品属羟丙基半乳甘露聚糖类。

Tab. 4 HT'S H¹-NMR chemical shifts (ppm)

Hydrogen ordinal	$\delta_H(\text{calculation})$	$\delta_H(\text{observation})$
21	~1.037	
2,3,4,5,6,8,9,10,11,12, 14,15,16,17,18,19,20	3.6-3.9	2.8-3.2
1,7,13,	4.6-4.7	4.5

Note: the side peak of HT is 4.73-4.82(ppm)

下面讨论一下合成产物是[I]式还是[II]式结构。首先选择烷烃的文献值作基础,查出OH的取代基参数^[5],则经过计算后的甲基碳的化学位移为



由计算结果知,结构[I]式中甲基碳化学位移估算值与观测值基本一致,产生误差的原因与大分子中范氏力、场效应的影响有关。

根据田菁胶分子结构式,其次甲基氢可区分为两种类型:缩醛氢(1,7,13)和 C₂、C₃、C₄、C₅、C₇、C₈、C₉、C₁₀、C₁₁、C₁₄、C₁₅、C₁₆、C₁₇、C₂₀ 上的氢。根据估算公式

$$\delta_{\text{次甲基氢}} = 1.5 + \sum_1^3 \delta_i$$

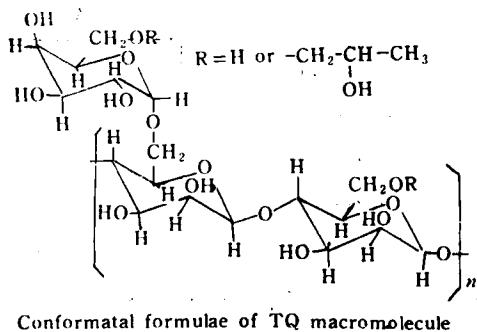
及肖雷利屏蔽常数^[6]计算得:

$$\delta_{\text{H}(C_1, C_7, C_{13})} = 4.5$$

$$\delta_{\text{H}(C_2, C_3, C_4, \dots, C_{17}, C_{20})} = 3.2$$

由此看出,其计算值和观测值基本一致,但次甲基化学位移不如甲基那样特征,原因在于大分子中范氏力和氢键的存在,从而屏蔽效应下降,使得次甲基的 δ 值移向低场。

此外,糖单元的次甲基氢在 $\delta_{3.8-3.9\text{ppm}}$ 处出现两重峰,其原因可能是由聚糖分子构象引起的。



聚糖结构上次甲基氢在构象中被空间位置划分为两组:平状氢和直立氢,这两种氢

的化学环境不同而在 $\delta_{3.8-3.9\text{ppm}}$ 处出现两重峰。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 法测 HT 醚化度 (D.S)

图4图5是 HT、WG 的固体 $^1\text{H-NMR}$ 谱。根据固体氢谱(或液体氢谱)的积分高度进行计算醚化度 (a degree of substitution D.S.)。

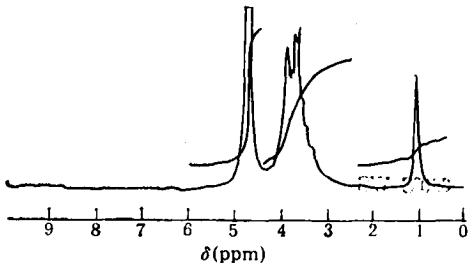


Fig. 4 Solid $^1\text{H-NMR}$ spectrum of HT MSL-400M

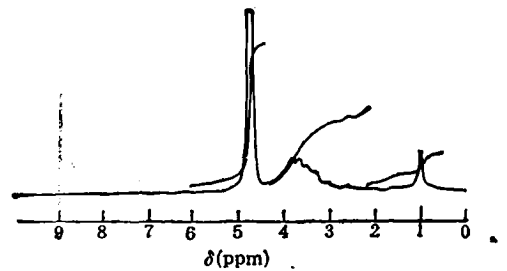


Fig. 5 Solid $^1\text{H-NMR}$ spectrum of WG MSL-400M

其基本原理是: 半乳糖甘露聚糖分子结构中任一氢核在同一条件下绘制在谱图上的峰强相同, 则甲基中的任一氢核的峰强与其它任一氢核峰强亦相同。

根据上述原理, 在原图上用直尺量得 HT 在 $\delta_{3-5\text{ppm}}$ 附近两组峰高之和为 125, 甲基氢峰为 7, 设每个半乳糖甘露聚糖分子中羟丙基团数为 x , 即醚化度。田菁胶原粉的半乳糖甘露聚糖分子(以糖结构单元计)上所有氢之和为 30。每个羟丙基团中有三个甲基氢, 则每个羟丙基型半乳糖甘露聚糖分子的甲基氢总数为 $3x$, 故取代后的半乳糖甘露聚糖 (HT) 总氢数为 $30 + 6x - 2x = 4x + 30$ 。根据上述计算 D.S 原理, 列成比例式:

$$\frac{125}{4x + 30} = \frac{7}{3x}$$

计算 $x = 0.59$: 用同样方法量得 WG $\delta_{3-5\text{ppm}}$ 附近峰高之和为 118, 甲基氢为 7, 则比例式

$$\frac{118}{30 + 4x} = \frac{7}{3x}, \text{ 计算得 } x = 0.62.$$

醚化度意义: 是指失水糖单元中羟基被取代的数目。如半乳糖甘露聚糖分子的糖单位

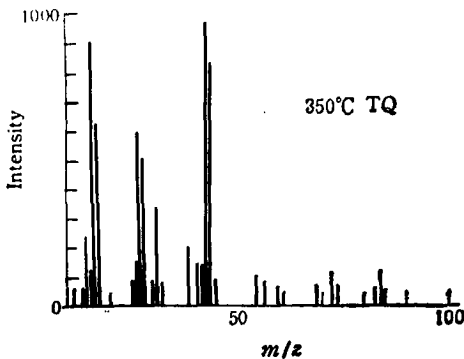


Fig. 6 TQ Mass spectrum

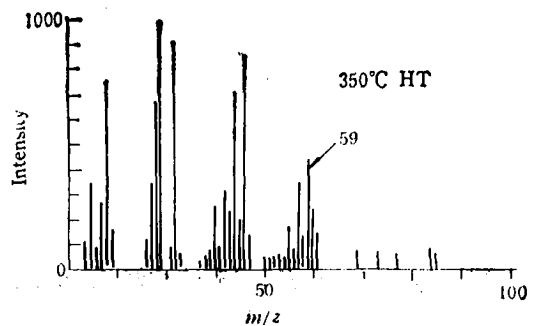


Fig. 7 HT Mass spectrum

中,共有九个羟基可被取代,失水糖单元共有 3 个羟基,那么若糖结构中的九个羟基全部取代,则最大取代度为 $9/3=3$ 。D.S > 1 破坏了糖单元中用来交联的顺式邻位羟基,导致 HT 失去特有的物化性能,通常将 D.S 控制在小于 1 的范围。

4. 质谱 (MS)^[6-9]

高分子化合物在裂解过程中,均以其各自裂解模式进行,其裂解机理很复杂。采用程序裂解法,获得的谱图很多,下面选择 350°C 下信息强的谱图供分析,参见图 6、7、8。

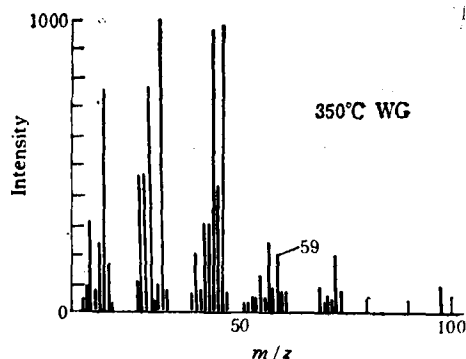
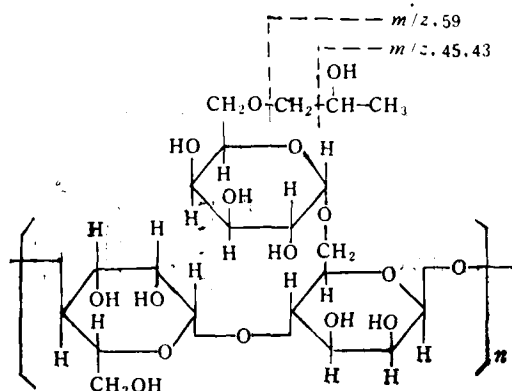


Fig. 8 WG Mass spectrum

根据 HT, TQ 和 WG 三幅程序升温图,其裂解后主要碎片峰基本一致。HT 和 WG 有一相同的 $m/z = 59$ 碎片峰, TQ 谱图中没有此峰。经过对 $m/z = 59$ 碎片峰分析,其结果是羟丙基团碎片 $\left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array} , \begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$ 。

由以上谱图分析,其 HT 的结构裂解方式如下:



谱图中 $m/z = 59, 45$ 碎片峰是合理存在的,而且它们是二级、三级醇的特征峰,证明样品中羟丙基存在及结构式 I 的正确性。

致谢 本所 IR、NMR、MS 元素分析室, 中科院武汉物理所波谱开放实验室沈联芳同志给予大力帮助, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 黄启华, 田菁胶和羧甲基田菁胶水基压裂液研究, 中科院植物所, 1978.
- [2] WANG Zhu, ZHAO Gensuo, LIU Hailin. International Symposium On Modern Chemistry, Zheng Zhou, 1990.
- [3] 谢晶羲编著 红外光谱在有机化学和药物化学中应用, 科学出版社, 1987
- [4] 赵天增, 核磁共振氢谱, 北京大学出版社, 1983
- [5] 沈其丰编著, 核磁共振碳谱, 北京大学出版社, 1988
- [6] 陈耀祖, 有机分析, 高教出版社, 1981
- [7] Michal Mcnel, Lars-Erik., *Franzen: Carbohydr. Res.*, 1981, 95, 263-282
- [8] Kochetkov, N. K., Chizhov, O. S., *J. Chem. Soc Perkin Trans.*, 1973, 1. 2188
- [9] Joseph, Banoub. *Carbohydr. Res.*, 1988, 176, 31-45

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF HYDROXYPROPYL TQ GUMS

WANG Zhu, ZHAO Gensuo, LIU Hailin, ZHANG Guobao

(Henan institute of Chemistry, Zhengzhou, post code: 450003)

ABSTRACT

The structure of synthesized samples have been investigated systematically using IR, MS, NMR and element analytical instruments. In light of the analytical results the synthesized samples were proved to be hydroxy-propyl galactomannan, consisting with main structure of TQ powder. The degree of substitution of HT were determined by means of $^1\text{H-NMR}$.

Key words Hydroxypropyl TQ, The degree of substitution, Polysaccharides