

烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷的合成与性能

刘灯峰 陈朗秋* 李宏伟 曾 森 旷 娜 田 静

(湘潭大学化学学院环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室 湘潭 411105)

摘 要 以葡萄糖为原料,经乙酰化、选择性脱 C1 位乙酰基、转化成三氯乙酰亚胺酯、与受体醇偶联和脱保护 5 步反应合成了 11 种不同碳链长度的烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷。利用核磁共振、偏光显微镜和热失重分析法对其进行结构表征和性能测试。结果表明,当烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷疏水烷基链长 n 为 6~10 时,均具有发泡和乳化性能,特别是正壬基- β -D-吡喃葡萄糖苷($n=9$)具有更加优异的发泡和乳化性能;当烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷疏水链的长度 $n \geq 7$ 时,均具有热致液晶行为,特别是正十二烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷($n=12$)和十四烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷($n=14$)能够形成更加稳定的液晶态。

关键词 葡萄糖,烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷,发泡,乳化,热致液晶

中图分类号:O621.2

文献标识码:A

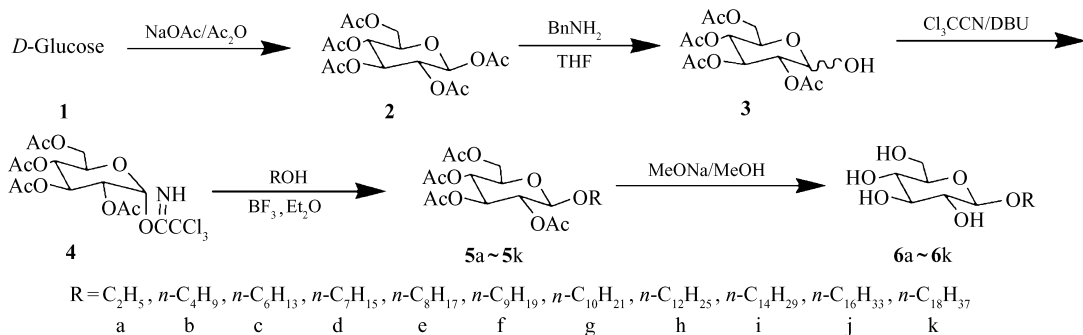
文章编号:1000-0518(2013)10-1120-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20592

烷基糖苷是一类新型的环境友好的绿色非离子表面活性剂,除了具有传统环氧乙烷型非离子表面活性剂的优良表面性能,还具有对皮肤无刺激性、易生物降解及对环境无污染等独特优点。近年来对多种烷基糖苷表面活性剂进行的毒性实验研究结果证明,它们均是低细胞毒性和几乎无溶血作用^[1],在医药、食品、洗涤剂、农药和日化用品等领域展现出广阔的应用前景^[14]。

烷基糖苷的制备方法主要有酶催化法和化学合成法^[1,5]。酶催化法是醇和糖或配糖体通过酶促反应可生成单一构型的烷基糖苷。但存在酶的筛选、活性、酶促反应的平衡与时间监控及后处理等诸多问题^[5-8]。最早利用化学法合成烷基糖苷的反应是酸催化的 Fischer 糖苷化方法^[8-9],该法存在动力学和热力学竞争等反应,较长时间反应可获得 1,2-顺式的 α -构型为主的混合物^[7-8]。研究发现 1,2-反式的 β -构型的烷基- β -D-吡喃糖苷的各种性能因烷基链的长短而异。其液晶性能、细胞毒性、膜蛋白研究与生物膜重组等研究受到广泛的关注^[1,4,9-10]。Koenigs-Knorr 法是一种常用银盐和汞盐为催化剂的经典的立体选择性合成 β -糖苷的反应^[9],容易造成重金属废液的累积,对环境污染严重。而使全乙酰基葡萄糖转化成相应的三氯乙酰亚胺酯后,在三氯化硼乙醚的催化作用下,与醇反应,可以立体选择性地得到 β -构型的烷基- β -D-糖苷,此法有望成为烷基糖苷的环境友好型的新合成方法。

为此,我们参考文献^[11-13]采用 Scheme 1 所示的路线,以葡萄糖为原料,经过 5 步反应,合成了一系



Scheme 1 Synthetic route toward target compounds 6a~6k

2012-12-18 收稿,2013-01-24 修回

湖南省自然科学基金资助项目(10JJ6023,05JJ40054);湘潭大学第八批大学生创新基金研究项目(30);博士科研启动费(05QDZ09)

通讯联系人:陈朗秋,教授;Tel:0731-58292229;E-mail:chengood@263.net;研究方向:有机合成、糖化学

列直链烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷(6a~6k),测试了他们的溶解性、发泡力、稳泡力、乳化力、热致液晶性和热稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BRUKER-AVANCE-400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司);Vario EL 型元素分析仪(德国 Elementar 分析系统公司);DM-LM-P 型偏光显微镜(德国 leica 公司);TGAQ50 型热分析仪(美国 Waters 公司);X-4 型数字显示显微熔点测定仪(河南巩义市英峪仪器厂);TLC 分析使用青岛海洋化工厂分厂的涂层为 0.20~0.25 mm 的 HF₂₅₄ 型硅胶板,用 30%(体积分数)的硫酸甲醇溶液显色观察,柱层析分离使用青岛海洋化工厂的 75~150 μ m 硅胶。所用试剂均为市售分析纯或化学纯。中间体 2、3 和 4 分别按文献[10]、[11]和[12]方法制备。

1.2 正壬基- β -D-吡喃葡萄糖苷(6f)的制备

将 1.05 g(2.13 mmol)中间体 4 和 0.50 mL(2.56 mmol)正壬醇溶于 20.0 mL 干燥的二氯甲烷中,冰水浴冷却至 0 $^{\circ}$ C,加入 0.30 mL(2.13 mmol)三氟化硼乙醚溶液,搅拌反应 4 h,TLC(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=3:1 为展开剂)检测反应完全。再加入 20.0 mL 二氯甲烷稀释反应液,分别用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和食盐水洗,之后用无水硫酸钠干燥,过滤,滤液浓缩,柱层析(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=3:1 洗脱)分离,得到白色固体 5f(0.73 g,产率 72.3%),直接用于下一步脱乙酰保护基反应。

将 4.32 g(9.10 mmol)化合物 5f 溶于 40.0 mL 无水甲醇中,在搅拌下用 10% 的甲醇钠/甲醇溶液调节 pH 值为 9~10,室温反应过夜,TLC(V (石油醚): V (乙酸乙酯)=3:1 展开)检测反应完全。用 732 型 H 型阳离子树脂调节反应液的 pH=7,过滤掉树脂,滤液浓缩,柱层析(V (乙酸乙酯): V (甲醇)=10:1 洗脱)分离,得到白色固体 6f 4.30 g,产率 87.1%。

其它烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷(6a~6e,6g~6k),分别用相应醇代替正壬醇,按同样方法制备。

1.3 溶解性能测定

参考文献[13]方法,测定了烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷 6a~6k 25 $^{\circ}$ C 下分别在水、乙醇和乙酸乙酯中的溶解度。具体测定步骤如下:1)称取定量样品,放入测试杯中;2)酌情加入预订量的溶剂,置于摇床上连续震摇 1.0 h,使其在溶剂中达到溶解平衡;3)根据其溶解情况,适量补加准确计量的溶剂,放入摇床上继续震摇,如果未溶解的较少改为滴加;4)观察溶解情况,以看不到溶质颗粒或液滴时,即认为全部溶解;5)根据消耗溶剂的总量,计算其在该温度下的溶解度。

1.4 起泡力和泡沫稳定性测试

参考文献[14]方法,在 25 $^{\circ}$ C 下配制浓度为 $\omega=0.25\%$ (质量分数)的烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷水溶液,移取其 10.0 mL 于 100 mL 具塞量筒中,盖好瓶塞,然后上下剧烈震荡 1 min,立即测量泡沫的高度(H_0),5 min 之后再次测量泡沫的高度(H_5)。按 $v=(H_0-H_5)/(60\times 5)$ (mm/s) 计算泡沫消失速率,评定其稳定性。

1.5 乳化性能测试

参考文献[14]方法,在 25 $^{\circ}$ C 移取 20.0 mL 质量分数为 0.25% 的烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷与 20.0 mL 苯于 100 mL 具塞量筒中密闭,充分混合均匀后静置 1.0 h,记录乳液层(H_{eh})和水层(H_{wb})的体积。按同样方法测定烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷对菜籽油的乳化性能,记录乳液层(H_{ez})和水层(H_{wz})的体积。以分出水层的高度作为乳化能力的标准。

1.6 热致液晶性观测

在 Leitz350 热台上以 5 $^{\circ}$ C/min 升温速率在 DM-LM-P 型偏光显微镜上观测烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷的热致液晶特性。

1.7 热稳定性测试

在热分析仪上 N₂ 气氛中,以 20 $^{\circ}$ C/min 速度升温,记录热失重曲线,由热重曲线判定其热分解温度。

2 结果与讨论

2.1 烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷的¹H NMR 谱特征及其构型确认

合成的系列烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷 **6a** ~ **6k** 的熔点、¹H NMR 和元素分析数据示于表 1。从表 1 可见,其¹H NMR 的 H-1 信号的化学位移值 δ 和耦合常数 $J_{1,2}$ 依次为 **6a**(4.44(d, $J_{1,2}$ = 7.9 Hz))、**6b**(4.43(d, $J_{1,2}$ = 7.4 Hz))、**6c**(4.51(d, $J_{1,2}$ = 7.8 Hz))、**6d**(4.37(d, $J_{1,2}$ = 6.7 Hz))、**6e**(4.35(d, $J_{1,2}$ = 7.3 Hz))、**6f**(4.22(d, $J_{1,2}$ = 7.7 Hz))、**6g**(4.20(d, $J_{1,2}$ = 7.6 Hz))、**6h**(4.29(d, $J_{1,2}$ = 6.3 Hz))、**6i**(4.22(d, $J_{1,2}$ = 7.7 Hz))、**6j**(4.31(d, $J_{1,2}$ = 6.5 Hz))、**6k**(4.31(d, $J_{1,2}$ = 7.5 Hz))。它们¹H NMR 的 H-1 化学位移值 δ 在 4.20 ~ 5.23 范围,耦合常数 $J_{1,2}$ 在 6.3 ~ 7.9 Hz,表明所合成的烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷 **6a** ~ **6k** 的糖苷键为 1,2 反式的 β-糖苷键^[11,15]。

表 1 烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷的熔点、¹H NMR 和元素分析数据

Table 1 Data of melting point, ¹H NMR and elementary analysis of alkyl β-D-glucopyranoside

Compound	¹ H NMR and elementary analysis
6a	mp 98.6 °C; ¹ H NMR (D ₂ O), δ: 4.44(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.9 Hz, H-1), 3.87 ~ 3.96(m, 2H, H-6, OCH ₂ CH ₃), 3.66 ~ 3.73(m, 2H, H-6', OCH ₂ CH ₃), 3.47 ~ 3.41(m, 2H, H-3, H-5), 3.34(t, 1H, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ = 9.3 Hz, H-4), 3.24(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 9.1 Hz, H-2), 1.20(t, 3H, J = 6.9 Hz, OCH ₂ CH ₃); element analysis/(C ₈ H ₁₆ O ₆ calcd.)/%: C 46.19(46.15), H 7.82(7.75)
6b	mp 68.8 °C; ¹ H NMR (D ₂ O), δ: 4.43(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.4 Hz, H-1), 3.87 ~ 3.93(m, 2H, H-6, OCH ₂ C ₃ H ₇), 3.62 ~ 3.71(m, 2H, H-6', OCH ₂ C ₃ H ₇), 3.40 ~ 3.47(m, 2H, H-3, H-5), 3.35(t, 1H, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ = 8.8 Hz, H-4), 3.22(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 8.1 Hz, H-2), 1.54 ~ 1.60(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₂ H ₅), 1.30 ~ 1.38(m, 2H, O(CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₃), 0.88(t, 3H, J = 6.7 Hz, O(CH ₂) ₃ CH ₃); element analysis(C ₁₀ H ₂₀ O ₆ calcd.)/%: C 50.93(50.84), H 8.46(8.53)
6c	mp 90.6 °C; ¹ H NMR (D ₂ O), δ: 4.51(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.8 Hz, H-1), 3.95 ~ 4.01(m, 2H, H-6, OCH ₂ C ₅ H ₁₁), 3.71 ~ 3.80(m, 2H, H-6', OCH ₂ C ₅ H ₁₁), 3.49 ~ 3.57(m, 2H, H-3, H-5), 3.44(t, 1H, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ = 9.2 Hz, H-4), 3.32(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 9.0 Hz, H-2), 1.65 ~ 1.72(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₃ H ₇), 1.35 ~ 1.46(m, 6H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 0.92 ~ 0.97(m, 3H, O(CH ₂) ₅ CH ₃); element analysis(C ₁₂ H ₂₄ O ₆ calcd.)/%: C 54.71(54.53), H 9.22(9.15)
6d	mp 73.2 °C; ¹ H NMR (D ₂ O), δ: 4.37(d, 1H, $J_{1,2}$ = 6.7 Hz, H-1), 3.80 ~ 3.88(m, 2H, H-6, OCH ₂ C ₆ H ₁₃), 3.56 ~ 3.66(m, 2H, H-6', OCH ₂ C ₆ H ₁₃), 3.34 ~ 3.42(m, 2H, H-3, H-5), 3.16(t, 1H, $J_{3,4}$ = $J_{4,5}$ = 8.5 Hz, H-4), 3.16(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 7.2 Hz, H-2), 1.50 ~ 1.58(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₅ H ₁₁), 1.17 ~ 1.29(m, 8H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃), 0.76 ~ 0.81(m, 3H, O(CH ₂) ₆ CH ₃); element analysis(C ₁₃ H ₂₆ O ₆ calcd.)/%: C 56.39(56.10), H 9.57(9.42)
6e	mp 67.4 °C; ¹ H NMR (D ₂ O), δ: 4.35(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.3 Hz, H-1), 3.81 ~ 3.84(m, 2H, H-6, OCH ₂ C ₇ H ₁₅), 3.57 ~ 3.65(m, 2H, H-6', OCH ₂ C ₇ H ₁₅), 3.31 ~ 3.42(m, 3H, H-3, H-4, H-5), 3.18(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 7.2 Hz, H-2), 1.55(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₁₃), 1.21(b and s, 10H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃), 0.79(b and s, 3H, O(CH ₂) ₇ CH ₃); element analysis(C ₁₄ H ₂₈ O ₆ calcd.)/%: C 57.67(57.51), H 9.66(9.65).
6f	mp 73.3 °C; ¹ H NMR (CD ₃ OD), δ: 4.22(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.7 Hz, H-1), 3.82 ~ 3.90(m, 2H, H-6, OCH ₂ C ₈ H ₁₇), 3.64(dd, 1H, $J_{5,6'}$ = 4.5 Hz, $J_{6,6'}$ = 11.6 Hz, H-6'), 3.48 ~ 3.54(dd, 1H, J = 15.9 Hz, J = 6.7 Hz, OCH ₂ C ₈ H ₁₇), 3.21 ~ 3.34(m, 3H, H-3, H-4, H-5), 3.14(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 9.0 Hz, H-2), 1.56 ~ 1.63(m, 2H, J = 6.7 Hz, OCH ₂ CH ₂ C ₇ H ₁₅), 1.26 ~ 1.38(m, 12H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃), 0.88(t, 3H, J = 6.6 Hz, O(CH ₂) ₈ CH ₃); element analysis(C ₁₅ H ₃₀ O ₆ calcd.)/%: C 58.84(58.80), H 9.81(9.87).
6g	mp 76.6 °C; ¹ H NMR (CD ₃ OD), δ: 4.20(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.6 Hz, H-1), 3.80 ~ 3.89(m, 2H, H-6, OCH ₂ C ₉ H ₁₉), 3.63(dd, 1H, $J_{5,6'}$ = 4.2 Hz, $J_{6,6'}$ = 11.3 Hz, H-6'), 3.49(dd, 1H, J = 14.9 Hz, J = 6.3 Hz, OCH ₂ C ₉ H ₁₉), 3.20 ~ 3.35(m, 3H, H-3, H-4, H-5), 3.13(dd, 1H, $J_{2,3}$ = 8.7 Hz, H-2), 1.55 ~ 1.62(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₈ H ₁₇), 1.23 ~ 1.35(m, 14H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₇ CH ₃), 0.86(t, 3H, J = 6.3 Hz, O(CH ₂) ₉ CH ₃); element analysis(C ₁₆ H ₃₂ O ₆ calcd.)/%: C 60.15(59.97), H 10.12(10.07).
6h	mp 78.2 °C; ¹ H NMR (CDCl ₃ + D ₂ O), δ: 4.29(d, 1H, $J_{1,2}$ = 6.3 Hz, H-1), 3.76 ~ 3.87(m, 3H, H-6, H-6', OCH ₂ C ₁₁ H ₂₁), 3.43 ~ 3.50(m, 3H, H-3, H-5, OCH ₂ C ₁₁ H ₂₁), 3.25 ~ 3.31(m, 2H, H-2, H-4), 1.56 ~ 1.66(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₁₀ H ₂₁), 1.23 ~ 1.30(m, 18H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₉ CH ₃), 0.88(m, 3H, O(CH ₂) ₁₁ CH ₃); element analysis(C ₁₈ H ₃₆ O ₆ calcd.)/%: C 62.12(62.04), H 10.43(10.41)
6i	mp 79.2 °C; ¹ H NMR (CDCl ₃), δ: 4.30(d, 1H, $J_{1,2}$ = 7.3 Hz, H-1), 3.83 ~ 3.89(m, 3H, H-6, H-6', OCH ₂ C ₁₃ H ₂₇), 3.49 ~ 3.63(m, 3H, H-3, H-5, OCH ₂ C ₁₃ H ₂₇), 3.31 ~ 3.39(m, 2H, H-2, H-4), 2.66(b and s, 4H, OH), 1.58 ~ 1.65(m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₁₂ H ₂₅), 1.22 ~ 1.32(m, 22H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₁₁ CH ₃), 0.88(t, 3H, J = 6.4 Hz, O(CH ₂) ₁₃ CH ₃); element analysis(C ₂₀ H ₄₀ O ₆ calcd.)/%: C 63.83(63.80), H 10.78(10.71)

Continued on next page

continued from previous page

Compound	¹ H NMR and elementary analysis
6j	mp 80.3 °C ; ¹ H NMR (CDCl ₃) , δ: 4.31 (d, 1H, J _{1,2} = 6.5 Hz, H-1) , 3.81 ~ 3.91 (m, 3H, H-6, H-6', OCH ₂ C ₁₅ H ₃₁) , 3.50 ~ 3.64 (m, 3H, H-3, H-5, OCH ₂ C ₁₅ H ₃) , 3.31 ~ 3.40 (m, 2H, H-2, H-4) , 2.37 (b and s, 4H, OH) , 1.57 ~ 1.60 (m, 2H, OCH ₂ CH ₂ C ₁₄ H ₂₈) , 1.24 ~ 1.29 (m, 26H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₁₃ CH ₃) , 0.88 (t, 3H, J = 6.3 Hz, O(CH ₂) ₁₅ CH ₃) ; element analysis(C ₂₂ H ₄₄ O ₆ calcd.) / % : C 65.42 (65.31) , H 10.16 (10.96)
6k	mp 90.5 °C ; ¹ H NMR (CDCl ₃) , δ: 4.31 (d, 1H, J _{1,2} = 7.5 Hz, H-1) , 3.81 ~ 3.93 (m, 3H, H-6, H-6', OCH ₂ C ₁₇ H ₃₅) , 3.51 ~ 3.65 (m, 3H, H-3, H-5, OCH ₂ C ₁₇ H ₃₅) , 3.33 ~ 3.42 (m, 2H, H-2, H-4) , 1.55 ~ 1.66 (m, 6H, OCH ₂ CH ₂ C ₁₆ H ₃₃ , OH) , 1.20 ~ 1.34 (m, 30H, O(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₁₅ CH ₃) , 0.85 ~ 0.90 (m, 3H, O(CH ₂) ₁₇ CH ₃) ; element analysis(C ₂₄ H ₄₈ O ₆ calcd.) / % : C 66.75 (66.63) , H 11.29 (11.18)

2.2 烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷的溶解性

烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷 6a ~ 6k 呈现两亲性能。25 °C 下化合物 6a ~ 6k 在水、乙醇和乙酸乙酯中的溶解度 (100 g 溶剂中溶解糖苷的 g 数) 示于图 1。从图 1 可知,在水中,糖苷随其烷基链的增长其疏水性增强,在水中溶解度降低,烷基链 C 数 $n > 10$ 的糖苷 (6h ~ 6k) 难溶于水;在乙醇中,糖苷的溶解性呈现随 n 增加先增大后减小的趋势, $n = 8$ (6e) 时溶解度最大;在乙酸乙酯中,糖苷均较难溶。

2.3 烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷的起泡性能和乳化性能

烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷的表面性能与其烷基链的长度有关。为此,测定了在水中溶解度 (质量分数 $\geq 0.25\%$) 较好的化合物 6a ~ 6g 的起泡性和乳化性能,结果示于图 2 和图 3。

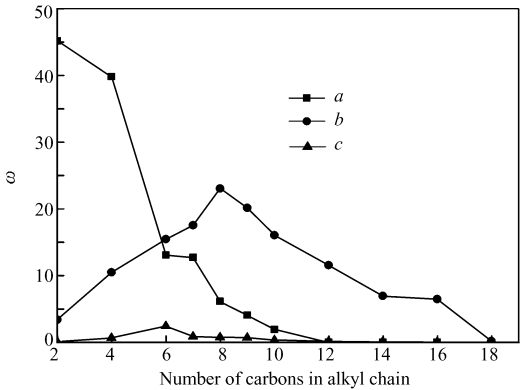


图 1 糖苷在水 (a)、乙醇 (b) 和乙酸乙酯 (c) 中的溶解性
Fig. 1 Solubility property of glycoside in water (a), ethanol (b) and ethyl acetate (c)

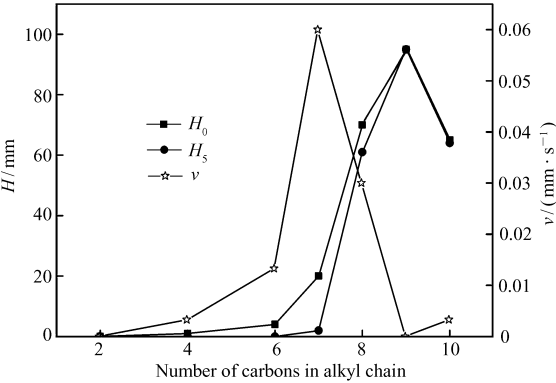


图 2 糖苷 6a ~ 6g 的发泡性
Fig. 2 Foaming capability of glycoside 6a ~ 6g

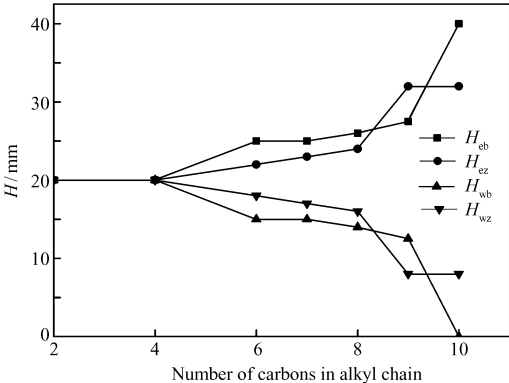


图 3 糖苷 6a ~ 6g 的乳化性
Fig. 3 The emulsifying property of glycoside 6a ~ 6g

从图 2 可以看出,烷基链长度 $n \geq 6$ 的糖苷 (6c ~ 6g) 均具有起泡性能和乳化性能。其起泡高度 (H_0) 随着烷基链的增长,当在 $n = 9$ (6f) 时达到最大值,随后又减小。泡沫稳定性 (v) 随着烷基链的增长呈现先降后升的变化,在 $n = 9$ (6f) 时稳泡能力最好。从图 3 可看出,将苯乳化后,放置 1 h 后析出水层高度 h_{wb} 随烷基链的增长逐渐变小,即对苯的乳化性能增强,且当 $n = 10$ (6g) 时对苯的乳化能力最强;而对菜籽油乳化后,也随烷基链的增长,其析出水相体积 H_{wz} 逐渐变小,即对菜籽油的乳化性能增强,且在 $n = 9$ (6f) 时对菜籽油的乳化能力达到最大,而化合物 6g ($n = 10$) 对菜籽油的的乳化能力与 6f ($n = 9$) 相近。

以上结果说明, $n = 8$ (6e) 的烷基糖苷起泡性及对菜籽油的乳化能力不如化合物 6f ($n = 9$),但后者

的起泡性、泡沫稳定性和对菜籽油的乳化能力最强,而醇溶性不如化合物 **6e**,其综合性能较优。

2.4 烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷的热致液晶特性

文献报道^[1],生物脂质体和一些表面活性剂的液晶行为可能与它们的生物效应相关联。利用偏光显微镜观测了所合成的糖苷的热致液晶性能。从图 4 可见,部分糖苷(**6d**~**6k**, $n=7\sim18$,放大倍数 200 倍)具有热致液晶行为,且其液晶相呈现出扇形纹影织构,属于近晶 A* 相^[16]。

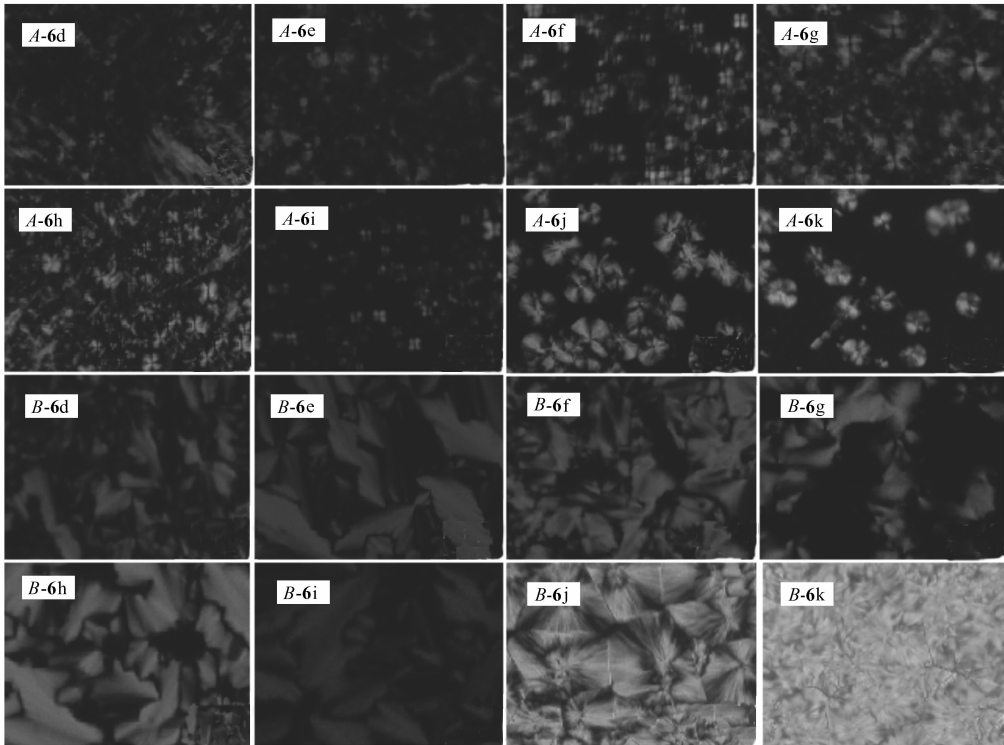


图 4 偏光显微镜观察到的烷基-β-D-吡喃葡萄糖苷在加热(A)和冷却(B)时的液晶结构

Fig. 4 The observed textures of the liquid crystalling of alkyl β-D-glucopyranosides upon heating(A) and cooling(B), under polarization microscope

热致液晶的熔点(mp)、清亮点温度(C_p)和液晶相温度范围(ΔT)数据列于表 2。从表 2 可以看出,当疏水烷基链长 $n\leq6$ 时,糖苷(**6a**~**6c**)不出现液晶相;当疏水烷基链长 $n\geq7$ 时,糖苷(**6d**~**6k**)出现热致液晶相,并且其清亮点温度(C_p)^[1]随烷基链长增加而升高,除化合物 **6j**($n=16$)的 C_p 温度比 $16 < n < 18$ 的样品显著的低外。化合物 **6d**~**6k** 的液晶相温度范围($\Delta T = C_p - mp$)基本随其烷基链的增

表 2 糖苷的相转变温度
Table 2 Phase transition temperature of glycoside

Glycoside	R	mp/℃	C_p /℃	ΔT /℃
6a	C ₂ H ₅	98.6	—	—
6b	<i>n</i> -C ₄ H ₉	68.8	—	—
6c	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	90.6	—	—
6d	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	73.2	80.5	7.3
6e	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	67.4	105.4	38.0
6f	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	73.3	119.9	46.6
6g	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	76.6	127.1	50.5
6h	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	78.2	141.6	63.4
6i	<i>n</i> -C ₁₄ H ₂₉	79.2	144.1	64.9
6j	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	80.3	112.6	32.3
6k	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	90.5	146.9	56.4

加而变宽,并且在化合物 **6i** 处到达最大,随后其液晶相温度范围变窄。这说明随着烷基链的增长,分子逐渐趋于规整,能够有效地形成氢键网络,得到稳定的液晶相, n 为 12 和 14 的糖苷 **6h** 和 **6i** 的液晶相温度范围相对较宽,其液晶相较为稳定。

2.5 烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷的 TG 分析

糖苷 **6a** ~ **6k** 在 N_2 气氛中的热重曲线均只有 1 个失重台阶,从化合物 **6a** ~ **6k** 的起始分解温度分别为 207.9、207.9、206.8、218.4、226.5、216.0、220.9、201.9、225.8、202.5 和 219.4 $^{\circ}C$,最大分解速率分别在 316.7、312.0、315.2、329.2、336.8、359.1、360.2、278.2、357.0、359.5 和 320.0 $^{\circ}C$ 左右,分别在 357.6、348.8、320.6、356.5、359.9、348.6、373.2、314.6、365.5、371.7 和 326.2 $^{\circ}C$ 时分解完毕,总失重分别为 90.1%、89.2%、88.3%、92.9%、93.8%、93.2%、95.4%、87.7%、90.6%、90.6% 和 91.3%。说明所合成的烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷在 200 $^{\circ}C$ 以下是稳定的。

3 结 论

以葡萄糖为原料,通过 5 步反应立体选择性地合成了 11 种烷基- β -D-吡喃葡萄糖苷 **6a** ~ **6k**。测试了这些糖苷的溶解性、发泡力、泡沫稳定性、乳化性、热致液晶行为和热稳定性,结果表明,糖苷 **6f** ($n=9$) 具有更好的发泡、稳泡和乳化性能;糖苷 **6h** ($n=12$) 和 **6i** ($n=14$) 能够形成更稳定的液晶态。有关其应用及表面张力与细胞毒性等的构效关系研究正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Xu W, Osei-Prempeh C, Lema C, *et al.* Synthesis, Thermal Properties, and Cytotoxicity Evaluation of Hydrocarbon and Fluorocarbon Alkyl β -D-xylopyranoside Surfactants[J]. *Carbohydr Res*, 2012, **349**:12-23.
- [2] Yakimchuk O D, Kotomin A A, Petel'skii M B, *et al.* Cleaning Action and Surfactant Properties of Alkyl Glucosides[J]. *Russ J Appl Chem*, 2004, **77**(12):2001-2005.
- [3] Persson C M, Claesson P M. Interfacial Behavior of *n*-Octyl β -D-glucopyranoside Compared to That of a Technical Mixture Consisting of Octyl Glucosides[J]. *Langmuir*, 2000, **16**:10227-10235.
- [4] Ogawa S, Asakura K, Osanai S. Freezing and Melting Behavior of an Octyl β -D-glucoside-water Binary System-inhibitory Effect of Octyl β -D-glucoside on Ice Crystal Formation[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**:16312-16320.
- [5] Akita H, Kawahara E, Kato K. Chemoenzymatic Synthesis of Rhodiooctanoside Isolated from Chinese Medicines, Rhodiola Radix[J]. *Tetrahedron-Asymmetr*, 2004, **15**:1623-1629.
- [6] Richard G, Morel S, Willemot R-M, *et al.* Glucosylation of α -Butyl- and α -Octyl-D-glucopyranosides by Dextranucrase and Alternansucrase from *Leuconostoc Mesenteroides*[J]. *Carbohydr Res*, 2003, **338**:855-864.
- [7] Ferlin N, Duchet L, Kovensky J, *et al.* Microwave-assisted Synthesis of Long-chain Alkyl Glucopyranosides[J]. *Carbohydr Res*, 2008, **343**:2819-2821.
- [8] Bornaghi L F, Poulsen S-A. Microwave-accelerated Fischer Glycosylation[J]. *Tetrahedron Lett*, 2005, **46**:3485-3488.
- [9] Adasch V, Hoffmann B, Milius W, *et al.* Preparation of Alkyl α - and β -D-Glucopyranosides Thermotropic Properties and X-Ray Analysis[J]. *Carbohydr Res*, 1998, **314**:177-187.
- [10] Hashim R, Mirzadeh S M, Heidelberg T, *et al.* A Reevaluation of the Epimeric and Anomeric Relationship of Glucosides and Galactosides in Thermotropic Liquid Crystal Self-assemblies[J]. *Carbohydr Res*, 2011, **346**:2948-2956.
- [11] TANG Qiue, SHI Shende, CHEN Langqiu, *et al.* Stereospecific Synthesis of Protected Gal($\alpha 1 \rightarrow 2$)Glc[J]. *Chinese Pharm J*, 2012, **47**(19):1592-1597 (in Chinese).
唐秋娥, 史慎德, 陈朗秋, 等. 保护的半乳糖基($\alpha 1 \rightarrow 2$)葡萄糖苷中间体的立体专一性合成[J]. *中国药理学杂志*, 2012, **47**(19):1592-1597.
- [12] Cheng H, Cao X, Xian M, *et al.* Synthesis and Enzyme-specific Activation of Carbohydrate-geldanamycin Conjugates with Potent Anticancer Activity[J]. *J Med Chem*, 2005, **48**:645-652.
- [13] LI Lijuan. Study on the Determination of PAA Solubility and the Extraction Technology[J]. *Appl Chem Ind*, 2007, **36**(6):547-549 (in Chinese).
李丽娟. 苯乙酸溶解度测定及提取工艺研究[J]. *应用化工*, 2007, **36**(6):547-549.
- [14] ZHANG Yadong, WANG Zijian, GAO Xiaolei, *et al.* Structures and Properties of *n*-Dodecyl Glucoside[J]. *J East China Univ Sci-Tech* (Nat Sci Ed), 2002, **28**(2):208-211 (in Chinese).
章亚东, 王自健, 高晓蕾, 等. 正十二烷基葡萄糖苷合成与结构性能表征[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2002, **28**(2):208-211.

- [15] PEI Yuehu, HUA Huiming, LI Zhanlin, *et al.* Application of Nuclear Magnetic Resonance to the Determination of the Configuration of Glycoside Bond[J]. *Acta Pharm Sin*, 2011, **46**(2):127-131 (in Chinese).
裴月湖, 华会明, 李占林, 等. 核磁共振法在苷键构型确定中的应用[J]. *药学学报*, 2011, **46**(2):127-131.
- [16] Goodby J W, Görtz V, Cowling S J, *et al.* Thermotropic Liquid Crystalline Glycolipids[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, **36**(12): 1845-2128.

Syntheses and Properties of Alkyl β -D-Glucopyranosides

LIU Dengfeng, CHEN Langqiu*, LI Hongwei, ZENG Sen, KUANG Na, TIAN Jing

(College of Chemistry, Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Application of
Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract Using *D*-glucose as precursor, eleven alkyl β -*D*-glucopyranosides with different carbon chain length were synthesized, *via* five consecutive steps including acetylation, selective deacetylation at the C1 position, conversion to trichloroacetimidate, coupling with acceptors alcohols and deprotection. Their structures and properties were characterized by NMR, polarization microscope (POM) and thermogravimetry (TG). The results show that alkyl β -*D*-glucopyranosides possess foaming and emulsifying capacities for those with chain length of hydrophobic aglycon $n = 6 \sim 10$. Remarkably, *n*-nonyl β -*D*-glucopyranoside ($n = 9$) shows even superior foaming and emulsifying capacities. Meanwhile, when the chain length of hydrophobic aglycon (n) is greater than 7, all alkyl β -*D*-glucopyranosides exhibit thermotropic liquid crystalline behavior. Among them, *n*-dodecyl β -*D*-glucopyranoside with $n = 12$ and *n*-tetradecyl β -*D*-glucopyranoside with $n = 14$ can form more stable liquid crystal state.

Keywords glucose, alkyl β -*D*-glucopyranosides, foaming, emulsification, thermotropic liquid crystalline