

多糖酯化反应

Esterification of Polysaccharides

T. 海因策 (T. Heinze)

[德] T. 利贝尔特 (T. Liebert) 著

A. 科舍拉 (A. Koschella)

尹学琼 林强 译



化学工业出版社

Springer 高分子科学实验丛书

多糖酯化反应

Esterification of Polysaccharides

T. 海因策 (T. Heinze)

[德] T. 利贝尔特 (T. Liebert) 著

A. 科舍拉 (A. Koschella)

尹学琼 林强 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是 Springer 出版社出版的高分子科学实验丛书之一, 全书从方法实际可行的角度出发, 向读者介绍多糖酯化反应的相关知识, 设计新颖、内容丰富。全书共 12 章, 内容涉及多糖酯的经典合成路线、有效的结构表征方法、合成新型多糖酯的新技术、多糖酯的结构-性能关系, 以及多糖酯的应用发展趋势等, 并全面归纳了不同多糖酯化反应的具体实验操作行方法, 极具可操作性。

本书适合化学化工、轻工、材料、食品、生物等相关专业的研究人员和技术人员使用, 也可作为相关专业研究生、本科生的教学参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

多糖酯化反应/[德]海因策(Heinze, T.), [德]利贝尔(Liebert, T.), [德]科舍拉(Koschella, A.) 著; 尹学琼, 林强译. —北京: 化学工业出版社, 2008. 12

(Springer 高分子科学实验丛书)

书名原文: Esterification of Polysaccharides

ISBN 978-7-122-03749-7

I. 多… II. ①海…②利…③科…④尹…⑤林… III. 多糖-酯化 IV. Q539

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 147127 号

Esterification of Polysaccharides / by T. Heinze, T. Liebert, A. Koschella

ISBN 978-3-540-32103-3

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006. Springer is a part of Springer Science+Business Media. All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by Springer-Verlag.

本书中文简体字版由 Springer-Verlag 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2009-0722

责任编辑: 路金辉 傅聪智

责任校对: 郑捷

文字编辑: 糜家铃

装帧设计: 关飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 12¼ 字数 262 千字 2009 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

译 序

植物、微生物、真菌、海洋生物和动物等有机体均可大量合成多糖，天然多糖具有可再生性、丰富的结构多样性和多功能性、生物相容性、生物可降解性等优异的结构性能，目前多糖已在材料、医药、生命、食品、轻工业等众多领域获得了广泛的关注，多糖产品也已深入到人类生活的各个角落。多糖酯（纤维素酯和淀粉酯）是最早商业化应用的高聚物之一，也是目前产量最多、应用范围最广的多糖产品，多糖酯的制备方法和技术也一直是科学和工业领域研究角逐的热点。

Thomas Heinze 研究组长期从事多糖化学改性研究，积累了丰富的多糖改性研究经验和丰硕的研究成果，Thomas Heinze、Tim Liebert 和 Andreas Koschella 将他们的研究成果汇集成书，于 2006 年完成了这本全面介绍多糖酯化反应知识的著作。译者于 2007~2008 年在 Heinze 课题组从事博士后工作时，得到 Heinze 教授及其他两位作者的支持和帮助，开展了本书的翻译工作。译者希望将该书介绍给国内从事多糖相关研究的学术界及工业界的科研和技术人员，让大家对多糖酯化反应的相关知识有更全面的了解，也希望大家能发掘更多更新的研究思路，促使我国的多糖研究更加蓬勃地发展。

本书是 Springer 高分子科学实验丛书之一，全书从方法实际可行的角度出发，向读者介绍多糖酯化反应的相关知识，设计新颖、内容丰富。全书共 12 章，内容涉及多糖酯的经典合成路线、有效的结构表征方法、合成新型多糖酯的新技术、多糖酯的结构-性能关系以及多糖酯的应用发展趋势等，并全面归纳了不同多糖酯化反应的具体实验操作方法，极具可操作性，适合化学化工、轻工、材料、食品、生物等相关专业的研究人员和技术人员使用，也可作为相关专业研究生、本科生的教学参考用书。

本书的出版得到了教育部热带生物资源重点实验室的资助，译者对此表示衷心的感谢！

本书第 1~9 章由尹学琼副教授翻译，第 10~12 章由林强教授翻译。译者在翻译过程中力求忠实于原著，但由于译者水平所限，译文中难免会有不当之处，敬请同行及读者们给予批评指正。

译 者

2008 年 8 月

Thomas Heinze

Tim Liebert

Andreas Koschella

2008 年 8 月于济南

前言

近年全球对可再生和可持续利用资源的关注已经引发了许多独特而有突破性的研究工作。多糖具有广泛的应用空间,是目前最重要的可再生资源。从化学家的视角看,多糖特殊的化学结构和许多优异的性能,如亲水性、生物相容性、生物可降解性(至少在天然状态时)、立体规整性、多手性中心和多官能性[也就是活性官能团(主要有 $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ 和 $-\text{COOH}$)可通过多种化学反应得以改性],是人类把多糖作为未来一种珍贵的可再生资源研究的又一重要原因。

多糖化学改性是开发新产品和新材料最重要的途径之一,本书的目的在于向读者介绍多糖酯化反应,其中涉及典型合成路线、有效的结构表征方法、新型多糖酯类物质以及多糖酯结构性能关系,作者还就新的应用领域阐述了自己的观点。

本书的内容主要源于作者在 Bergische Universität of Wuppertal 和 Friedrich Schiller University of Jena 工作期间获得的多糖研究成果,与 D. Klemm 教授间的合作是作者对多糖这一神奇领域保持研究活力的动力源泉。此外,工业界对多糖的兴趣也与日俱增,Jena-Rudolstadt 多糖研究精英中心的成立充分证明了这一点,该中心旨在促进多糖相关交叉学科的基础研究和应用研究,并通过碳水化合物化学、生物有机化学和结构分析等领域的研究生科研项目来促进多糖相关学科的人才培养。

作者想强调的是,本书的出版不代表一种结束,恰恰相反,作者期望本书提供的多糖酯的相关信息能鼓舞科学家在科学和工业领域继续探寻开发新方法、新产品,拓展多糖的新应用领域。作者希望,本书中有关多糖酯的信息对该领域的专家和入门者都能有很好的帮助。

在本书的撰写过程中,得到了 Heinze 实验室广大成员的帮助,我们对 Wolfgang Günther 博士在 NMR 谱图采集, Matilde Vieira Nagel 博士在表格制作、校对中所做的工作,以及 Stephanie Hornig、Claudia Hänsch、Constance IBbrücker 和 Sarah Köhler 所给予的技术协助,表示感谢!在此,要特别感谢 Hamburg 大学的 Werner-Michael Kulicke 教授,是他鼓励我们向 Springer 高分子科学实验系列丛书建议添加相关合成内容!感谢 Stan Fowler 博士对书稿的校对工作!

对 Springer 出版社同意将本书作为 Springer 高分子科学实验丛书之一出版,作者深表谢意!我们感谢 Springer 出版社 Marion Hertel 博士恪尽职守的工作!

Thomas Heinze

Tim Liebert

Andreas Koschella

2006 年 2 月于 Jena

符号与缩略语

[C ₄ mim] ⁺ Br	1-N-丁基-3-甲基咪唑溴化物
[C ₄ mim] ⁺ Cl	1-N-丁基-3-甲基咪唑氯化物
[C ₄ mim] ⁺ SCN	1-N-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸盐
Ac	乙酰基
AFM	原子力显微镜
AGU	葡萄糖残基
AMIMCl	1-N-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物
APS	氨基丙基硅胶
Araf	α -L-阿拉伯呋喃糖
Arap	阿拉伯吡喃糖
ATR	衰减全反射红外光谱
AX	阿拉伯木聚糖
AXU	木糖残基
Bu	丁基
Cadoxen	氢氧化镉乙二胺
CDI	N, N'-羰基二咪唑
CI-MS	化学电离质谱
COSY	相关色谱
CTFA	纤维素三氟乙酸酯
Cuen	氢氧化铜乙二胺
DB	支化度
DCC	N, N'-二环己基碳二亚胺
DDA	脱乙酰度
DEPT	无畸变极化转移增强技术
DMAc	N,N-二甲基乙酰胺
DMAP	4-N,N-二甲基氨基吡啶

DMF	N,N-二甲基甲酰胺
DMI	1,3-二甲基-2-咪唑啉酮
DMSO	二甲基亚砷
DP	聚合度
DS	取代度
DQF	双量子滤波
EI-MS	电子轰击质谱
FAB-MS	快原子轰击电离质谱
FACl	脂肪酸酰氯
FTIR	傅里叶变换红外光谱
GA	α -D-吡喃葡萄糖醛酸
GalNAc	N-乙酰-D-氨基半乳糖
Galp	半乳吡喃糖
GalpN	氨基半乳吡喃糖
GalpNAc	N-乙酰氨基半乳吡喃糖
GLC	气液色谱法
GLC-MS	气液色谱-质谱联用仪
GlcN	D-氨基葡萄糖
GlcNAc	N-乙酰-D-氨基葡萄糖
GlcA	葡萄糖醛酸
GlcP	吡喃葡萄糖
GPC	凝胶渗透色谱
GX	4-O-葡萄糖醛酸木聚糖
HMBC	异核多键相干谱
HMPA	六甲基磷酰三胺
HMQC	异核多量子相干谱
HPLC	高效液相色谱
HSQC	异核单量子相关谱
Ic	结晶度指数
INAPT	非灵敏核极化转移增加法
Maldi-TOF	基质辅助激光解析电离

飞行时间质谱
Manp 甘露吡喃糖
MeGA 4-O-甲基- α -D-葡萄糖吡喃糖醛酸
MEK 甲基乙基酮
MesCl 甲基磺酰氯
Methyl triflate 三氟甲基磺酰甲酯
m. p. 熔点
 M_w 平均分子量
MS 质谱
Na dimsyl 甲基亚磺酸钠
NBS *N*-溴代丁二酰亚胺
n. d. 未测量
NIR 近红外光谱法
Nitren 氢氧化镍 [三(2-氨基乙基)胺]
NMMO *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物
NMP *N*-甲基-2-吡咯烷酮
NMR 核磁共振
NOE 奥氏核效应
NOESY 奥氏核效应谱
PAHBA 对羟基苯甲酰肼
PP 4-吡咯烷基吡啶
Py 吡啶
RI 折射率

RT 室温
RU 重复单元
SEC 尺寸排除色谱法或凝胶渗透色谱法
 S_N 亲核取代反应
TBA 三丁基铵
TBAF 四丁基氟化铵·三水合物
TBDMS 叔丁基二甲基硅基
TDMS (2,3-二甲基-2-丁基)二甲基硅基
TEA 三乙胺
TFA 三氟乙酸
TFAA 三氟乙酸酐
 T_g 玻璃态转化温度
THF 四氢呋喃
TMA 三甲胺
TMS 三甲基硅烷
TOCSY 总相关谱
TosCl 对甲苯磺酰氯
TosOH 对甲苯磺酸
Trityl 三苯基甲基
UV/Vis 紫外可见分光光度法
Xylp 吡喃木糖

目 录

1 前言和目标	1
2 多糖结构	4
2.1 结构特征	4
2.1.1 纤维素	4
2.1.2 β -(1 $\rightarrow$ 3)-葡聚糖	5
2.1.3 右旋糖苷	6
2.1.4 普鲁兰	6
2.1.5 淀粉	8
2.1.6 半纤维素	8
2.1.7 瓜尔胶	8
2.1.8 菊粉	10
2.1.9 甲壳素和壳聚糖	10
2.1.10 海藻酸盐	11
3 多糖结构分析	13
3.1 光谱法	14
3.2 NMR 光谱法	15
3.2.1 ^{13}C NMR 光谱法	16
3.2.2 ^1H NMR 光谱法	22
3.2.3 二维 NMR 技术	27
3.2.4 色谱法和质谱法	29
4 羧酸酯——传统方法	33
4.1 羧酰氯和羧酸酐的酰基化反应	33
4.1.1 非均相酰基化反应——工业途径	33
4.1.2 碱存在下的非均相反应	36
5 有机酯基导入新方法	42
5.1 均相反应介质	42
5.1.1 水相介质	43
5.1.2 非水相溶剂	45
5.1.3 多组分溶剂	50
5.1.4 可溶性多糖中间体	55
5.2 羧酸原位活化法	59
5.2.1 磺酰氯	59
5.2.2 碳二酰亚胺	65
5.2.3 N,N' -羰基二咪唑 (CDI)	70

5.2.4	氯化亚胺	83
5.3	其他多糖酯化新方法	85
5.3.1	酯交换法	85
5.3.2	通过开环反应的酯化反应	90
6	磺酸酯	95
6.1	甲磺酸酯	96
6.2	苯甲磺酸酯	97
6.3	其他磺酸酯	104
7	多糖无机酸酯	105
7.1	硫酸半酯	106
7.2	磷酸酯	111
7.3	硝酸酯	113
8	多糖酯的结构分析	116
8.1	化学分析法——标准方法	117
8.2	光谱法	118
8.3	NMR 法	120
8.4	后续改性	125
8.4.1	NMR 法分析完全改性的衍生物	125
8.4.2	色谱技术	131
9	具有设计取代方式的多糖酯	135
9.1	选择性脱酰基化反应	136
9.2	基团保护技术	137
9.2.1	三苯甲基化保护技术	138
9.2.2	大的有机硅烷保护技术	141
9.3	介质控制的选择性	143
10	应用新示例	145
10.1	选择性分离材料	147
10.1.1	色谱固定相	147
10.1.2	选择性膜	147
10.2	生物活性	149
10.3	载体材料	150
10.3.1	多糖基前体药物	150
10.3.2	纳米粒子和水凝胶	151
10.3.3	血浆替代品	153
11	展望	155
12	实验方案	157
	参考文献	173

1 前言和目标

多糖是一类具有丰富结构多样性的特殊生物高分子，众多有机体如植物、动物、真菌、海藻和微生物，可通过生物途径大量合成多糖。在生物体内，多糖以贮能高分子存在，或通过不同方式的超分子作用，形成组织结构大分子；此外，多糖作为某些生物转化识别（如活性和选择性）过程中的关键物质，已越来越深入地被人们所认识。天然多糖已具有许多优异性能，但是，化学改性可以进一步改善多糖的诸多性能，甚至获得具有特定结构的功能新材料。

多糖醚化和酯化反应是最具多样性的多糖改性方法，因为通过醚化和酯化改性，可以很容易地获得各种性能优异的具有生物来源的新材料。特别要说明的是，本书从可行性出发介绍了一些最新的酯化方法，采用这些方法，可以获得具有丰富结构信息的多糖衍生物谱图，但是，这些酯化方法目前仍仅限于实验室规模；与此相反，针对含量最丰富的纤维素和淀粉的简单酯化方法，已可用于工业化生产。作者希望综述多糖酯化反应的经典方法，如大规模生产的纤维素 $C_2 \sim C_4$ 羧酸酯（包括邻苯二甲酸和纤维素硝酸酯的混合衍生物）的制备方法，多糖酯化的这些工业化反应均是在非均相条件下进行的，至少在反应初始阶段是非均相的，但是，在纤维素醋酸酯（大约 90 万吨/年）的大部分生产过程中，均存在产物溶解环节^[1~3]。

以下领域的研究和进展为多糖酯化改性提供了新的发展契机：

——新的化学试剂（开环反应、酯转化反应），酶催化酰基化反应和羧酸原位活化反应；

——均相反应途径，即从已溶多糖和新的反应介质开始反应；

——借助基团保护-去保护技术的选择性酯化反应，多糖高级结构研究方法以及酶催化酯化反应。

包括样品制备技术在内的 NMR 光谱技术，是分子水平上进行多糖结构表征最重要的手段。我们想强调的是，也如在多糖研究中（见图 1.1）已广泛体现的，明确构效关系不但有利于发掘具有商业价值的多糖衍生物，也可能获得性能更优越、甚至具有新功能的多糖产品。

将新颖的酯化技术、全面的结构表征和明确的构效关系紧密结合，是开发多糖纳米科学与技术和多糖智能响应材料的关键，同时也是开启多糖在生物感应器、选择性分离、生物工程和医药等领域应用之门的钥匙。

本书不打算补充或替代任何现有多糖化学、特别是多糖酯化反应的相关综述文献和著作，而准备向读者介绍经典合成方法的重要特征、有效的结构表征方法、新型多糖酯以及多糖衍生物的结构性能关系，此外，作者就新的多糖应用领域阐述了自己的观点。在本书中，改性方法和结构分析多以葡聚糖为例，一方面是因为绝大

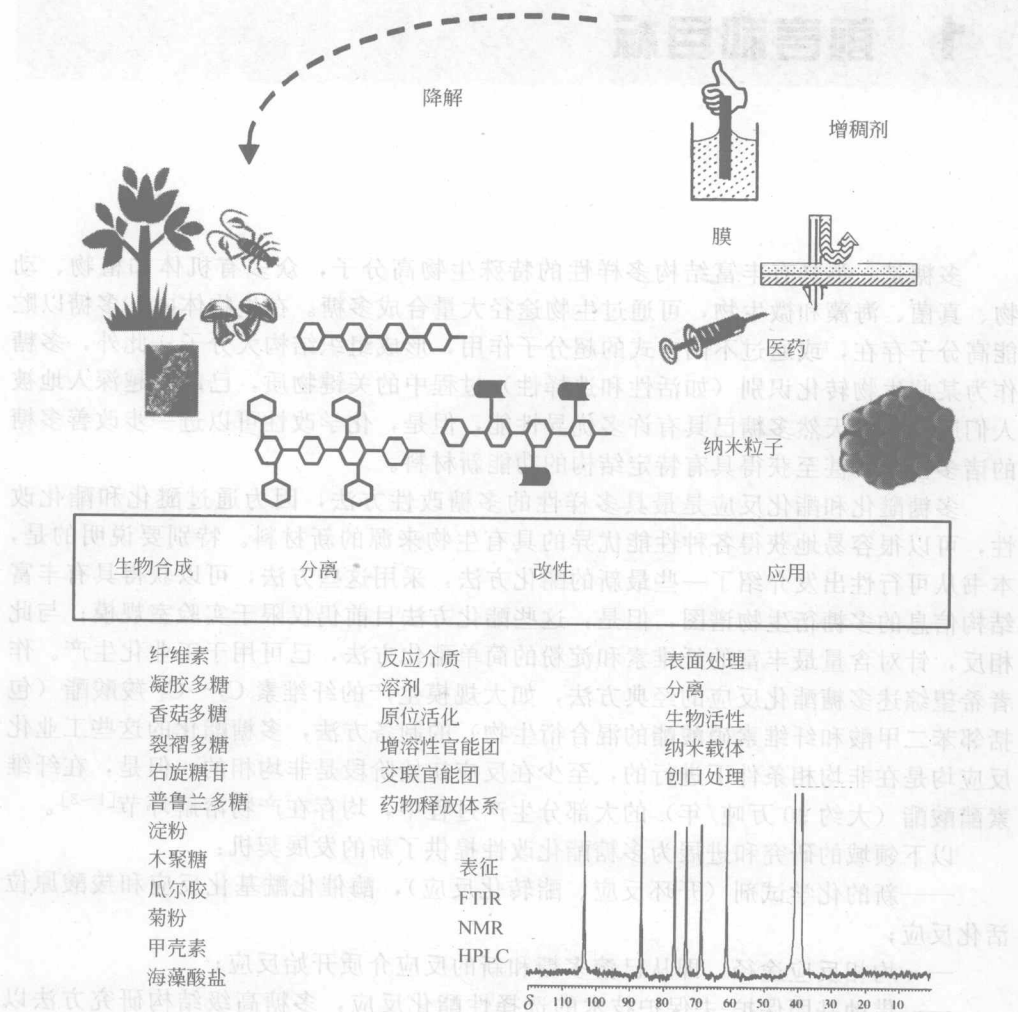


图 1.1 多糖主要研究领域

部分天然多糖为葡聚糖，另一方面是由于葡聚糖结构简单、均一^[4]。相反，对具有多种糖原和次级结构的多糖，如半乳甘露聚糖或海藻多糖，由于存在诸多不可重复性的影响因素，多糖结构呈现多样性，随海草种类、提取部位和生长期气候不同，海藻多糖结构呈现明显差异，改性将进一步加大这种差异，因此，有关这些多糖的构效关系研究至今仍十分有限；复合多糖的结构分析和改性方法大多借鉴葡聚糖的方法，结构分析难度大，因此，本书只在一些特殊过程中才会提及复合多糖，如对海藻酸盐羧基官能团的酯化反应^[5]。对于众多的复合多糖，我们会对其中最重要的半乳甘露聚糖瓜尔胶、海藻多糖海藻酸盐、氨基葡聚糖甲壳素、半纤维素木聚糖和果聚糖菊粉，加以介绍，以便读者更好地了解复合多糖的特异性。

尽管通过化学（开环聚合）和酶催化反应，最近在实验室里已合成了多糖和多

2 多糖结构

2.1 结构特征

多糖广泛存在于植物、微生物、真菌、海洋生物和动物等有机体中，天然多糖种类繁多，具有丰富的结构多样性和多功能性。根据化学结构不同，本书对常用于同型聚合物反应的多糖进行了归纳，如表 2.1 所示，其中包括葡聚糖（glucan，1~8），果聚糖（fructan，11），脱氧氨基葡聚糖（aminodeoxyglucan，12~13），以及含糖醛酸（uronic acid）单元的多糖（14）。

表 2.1 不同来源多糖的结构

多糖类型	序号	来源	结 构	参考文献
纤维素	1	植物	β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-葡萄糖	[6]
凝胶多糖	2	细菌	β -(1 $\rightarrow$ 3)-D-葡萄糖	[7]
小核菌葡聚糖	3	真菌	β -(1 $\rightarrow$ 3)-D-葡萄糖主链 β -(1 $\rightarrow$ 6)-D-葡萄糖支链	[8]
裂褶多糖	4	真菌	β -(1 $\rightarrow$ 3)-D-葡萄糖主链， D-葡萄糖支链	[9,10]
右旋糖苷	5	细菌	α -(1 $\rightarrow$ 6)-D-葡萄糖主链	[11]
普鲁兰	6	真菌	α -(1 $\rightarrow$ 6)连接麦芽三糖	[12]
淀粉		植物		[13]
直链淀粉	7		α -(1 $\rightarrow$ 4)-D-葡萄糖	
支链淀粉	8		α -(1 $\rightarrow$ 4)-和 α -(1 $\rightarrow$ 6)-D-葡萄糖	
木聚糖	9	植物	β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-木糖主链	[14]
瓜尔胶	10	植物	β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-甘露糖主链， D-半乳糖支链	[15]
菊粉	11	植物	β -(1 $\rightarrow$ 2)-呋喃果糖	[16]
甲壳素	12	动物	β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-(N-乙酰)氨基葡萄糖	[17]
壳聚糖	13		β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-氨基葡萄糖	
海藻酸盐	14	海藻	α -(1 $\rightarrow$ 4)-L-古罗糖醛酸 β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-甘露糖醛酸	[18]

多糖含有易于发生酯化反应的伯羟基、仲羟基和羧基，以及可以转化为氨基化合物的一NH₂。文献 [9，19~23] 对多糖分子、超分子和聚集态结构进行了全面综述。

2.1.1 纤维素

纤维素（cellulose）是由 D-吡喃葡萄糖单元（俗称葡萄糖残基）通过 β -(1 $\rightarrow$ 4) 糖苷键连接而成的线型均聚物（见图 2.1），纤维素是迄今地球上含量最丰富的有机化合物。尽管纤维素的分子结构简单、均一，纤维素却可以形成非常复杂的超分

子结构, 这些超分子结构对纤维素的性质, 如化学反应活性, 有着显著的影响。目前, 研究者已对纤维素不同层次的结构, 如分子、超分子和聚集态结构, 进行了很深入的研究^[24]。由于—OH 与链内或链间的环氧或桥氧原子形成了非常强的氢键网络, DP 30 的纤维素分子即不溶于水和普通有机溶剂。有序的氢键系统使得纤维素呈现不同的超分子半晶体结构, 氢键对纤维素的所有化学行为都具有极强的影响^[25,26]。

为了溶解纤维素, 人们已尝试了很多不同的复合溶剂, 其中许多溶剂已应用到多糖的酯化反应中, 如: DMAc/LiCl 和 DMSO/TBAF。图 2.1^[27]是纤维素在 DMSO-*d*₆/TBAF 中的¹³C NMR 谱图, 图中对 6 个碳原子峰进行了指认。

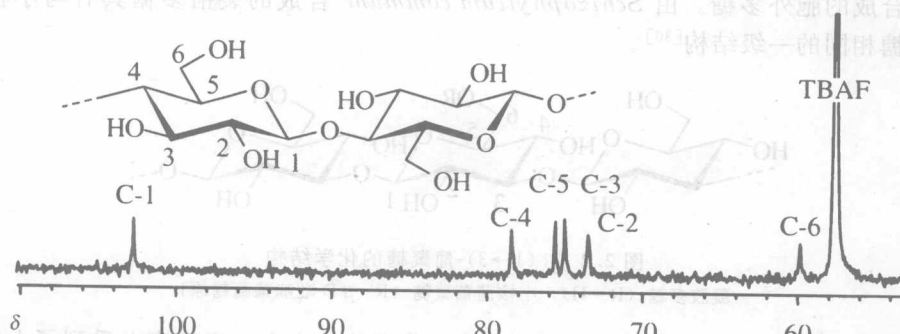


图 2.1 纤维素在 DMSO-*d*₆/TBAF 中的¹³C NMR 谱图^[27]

2, 3 和 6 位碳原子所带羟基可以进行伯羟基、仲羟基的常规化学反应。采用不同原材料和预处理方法, 可以得到不同 DP 的纤维素, 天然棉 DP 值可达 12000, 而磨洗或漂洗后的棉绒 DP 约 800~1800, 木浆 (溶解的纸浆) 约 600~1200。

表 2.2 给出了几个 DP 值差异明显的产品, 这些产品可用于化学改性。另一种实验室规模制备纯纤维素的方法是醋酸杆菌 (*Acetobacter xylinum*) 和卡氏棘阿米巴菌 (*Acanthamoeba castellanii*) 生物合成法^[28], 但所得纤维素的分离纯化困难。

表 2.2 商业纤维素的组成、DP 和结晶度

样品	厂商	糖原/%			DP	结晶度 /%
		葡萄糖	甘露糖	木糖		
Avicel	Fluka	100.0	—	—	280	61
Sulphate pulp V-60	Buckeye	95.3	1.6	3.1	800	54
Sulphate pulp A-6	Buckeye	96.0	1.8	2.2	2000	52
Sulphite pulp 5-V-5	Borregaard	95.5	2.0	2.5	800	54
Linters	Buckeye	100	—	—	1470	63

2.1.2 β -(1 $\rightarrow$ 3)-葡聚糖

含 β -(1 $\rightarrow$ 3)-葡聚糖 (glucan) 结构的多糖具有明显的结构差异。 β -(1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 6) 连接的葡聚糖具有刺激和增加人体免疫系统的功能。

尽管凝胶多糖 (curdlan) 存在于真菌、酵母、海藻、细菌和高级植物等不同有机体中,但是,到目前为止,据文献报道,只有 *Alcaligenes* 和 *Agrobacterium* 属细菌可生产线性均聚多糖。化学分析和酶法分析表明,细菌 (包括 *Alcaligenes faecalis* 和 *Agrobacterium biovar*) 生产的凝胶多糖为 β -(1 $\rightarrow$ 3)-D-葡萄糖的均聚物 (见图 2.2^[29]), 这种 β -葡聚糖没有分支, DP 约 450, 可溶于 DMSO 和稀 NaOH 溶液。日本每年生产大约 700t 凝胶多糖。

小核菌葡聚糖 (scleroglucan) 是一种中性均多糖, 由 β -(1 $\rightarrow$ 3)-葡萄糖线性连接, 每三个主链重复单元具有一个 β -(1 $\rightarrow$ 6)-葡萄糖侧链 (见图 2.2^[8]), 该多糖可溶于水和 DMSO。小核菌葡聚糖是由 *Sclerotium glucanicum* 和其他 *Sclerotium* 类细菌合成的胞外多糖。由 *Schizophyllum commune* 合成的裂褶多糖具有与小核菌葡聚糖相同的一级结构^[30]。

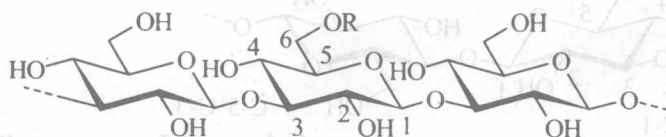


图 2.2 β -(1 $\rightarrow$ 3)-葡聚糖的化学结构

凝胶多糖 (R=H), 小核菌葡聚糖 (R= β -D-吡喃葡萄糖原)

小核菌葡聚糖、裂褶多糖和凝胶多糖的化学改性也在一定程度上受到了人们的关注。

2.1.3 右旋糖苷

右旋糖苷 (dextran) 是一类可由多种细菌 (*Leuconostoc* 和 *Streptococcus*) 制备的中性多糖, 其主链为 α -(1 $\rightarrow$ 6)-葡聚糖, 但不同细菌生产的右旋糖苷的糖苷键连接方式和分支的比例不同, α -(1 $\rightarrow$ 6) 连接可占总糖苷键的 97%~50%, 其余为以支链形式连接的 α -(1 $\rightarrow$ 2)、 α -(1 $\rightarrow$ 3) 和 α -(1 $\rightarrow$ 4)^[31]。 *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F 是唯一已商业应用的菌株, 其生产的胞外右旋糖苷主要为 α -(1 $\rightarrow$ 6)-葡聚糖, 同时带有含量很低的 (约 5%)、随机分布的 α -(1 $\rightarrow$ 3) 支链, 结构如图 2.3^[32] 所示, 大部分侧链带一或两个葡萄糖单元, 这类右旋糖苷一般可溶于水和溶剂 (甲酰胺、丙三醇)。每年全球不同企业生产的右旋糖苷共约 2000t^[33]。

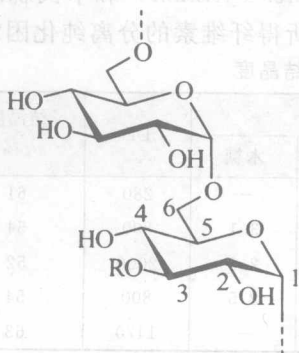


图 2.3 右旋糖苷的结构

[自 *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F 生产, R 主要为 H 和 5% 葡萄糖或 α -(1 $\rightarrow$ 6) 连接吡喃葡萄糖基- α -D-吡喃葡萄糖]

2.1.4 普鲁兰

普鲁兰 (pullulan) 是一种由多态真菌 *au-reobasidium pullulans* 的某些菌株生产的水溶性中性胞外多糖, 目前普遍认为, 普鲁兰是由麦芽

三糖通过 α -(1 $\rightarrow$ 6) 连接而成的线型高分子^[12,34], 麦芽三糖为 α -(1 $\rightarrow$ 4) 相连的 D-葡萄糖 (见图 2.4)。因此, 普鲁兰分子包含了直链淀粉的 α -(1 $\rightarrow$ 4)-葡聚糖和右旋糖苷的 α -(1 $\rightarrow$ 6)-葡聚糖两种片段, 其结构介于直链淀粉和右旋糖苷之间。

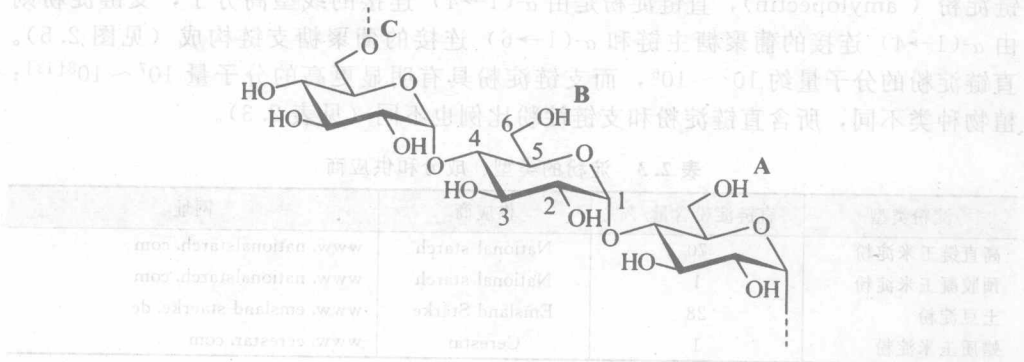


图 2.4 普鲁兰的结构

普鲁兰多糖分子在 2、3、4 位上有反应活性不同的羟基 (见图 2.4), 以 D_2O 或 $DMSO-d_6$ 为溶剂, 对普鲁兰分子进行 ^{13}C 和 1H 的 NMR 分析^[35], 发现 α -(1 $\rightarrow$ 6) 相连的重复单元比 α -(1 $\rightarrow$ 4) 相连的重复单元具有更大的运动自由度, 这种结构可能会影响化学改性的改性方式, 尤其是稀溶液中的均相反应。

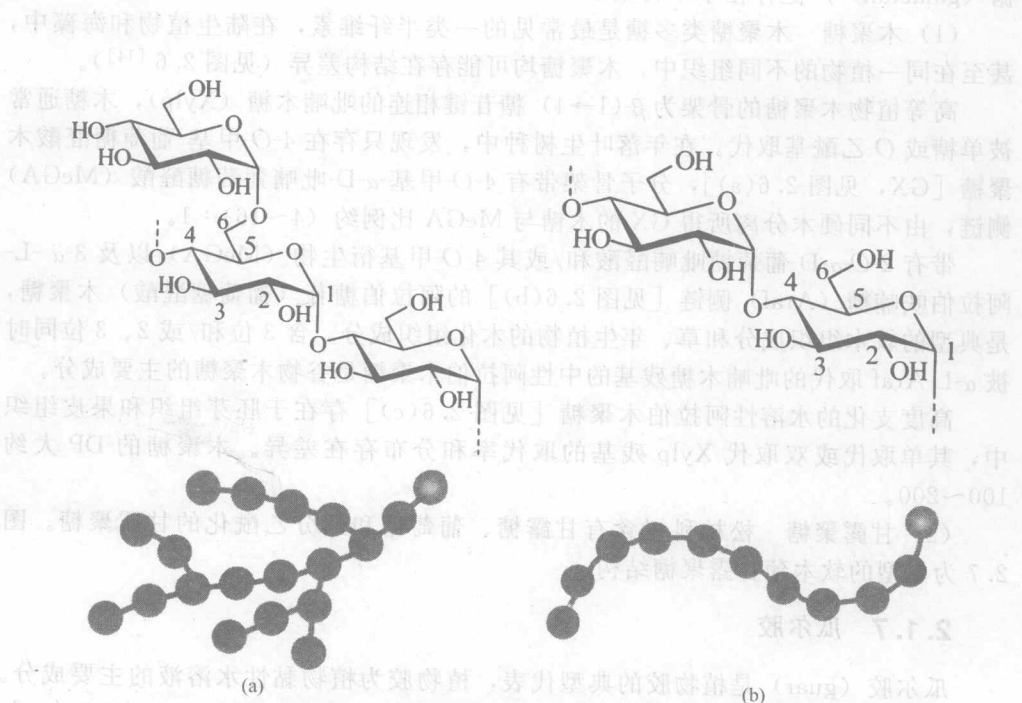


图 2.5 支链淀粉 (a) 和直链淀粉 (b) 的结构及支化方式

2.1.5 淀粉

淀粉 (starch) 由两类含 D-葡萄糖的聚合物组成: 直链淀粉 (amylose) 和支链淀粉 (amylopectin), 直链淀粉是由 α -(1 $\rightarrow$ 4) 连接的线型高分子, 支链淀粉则由 α -(1 $\rightarrow$ 4) 连接的葡聚糖主链和 α -(1 $\rightarrow$ 6) 连接的葡聚糖支链构成 (见图 2.5)。直链淀粉的分子量约 $10^5 \sim 10^6$, 而支链淀粉具有明显更高的分子量 $10^7 \sim 10^8$ ^[13]; 植物种类不同, 所含直链淀粉和支链淀粉比例也不同 (见表 2.3)。

表 2.3 淀粉的类型、成分和供应商

淀粉类型	直链淀粉含量/%	供应商	网址
高直链玉米淀粉	70	National starch	www.nationalstarch.com
预胶凝玉米淀粉	1	National starch	www.nationalstarch.com
土豆淀粉	28	Emsland Stärke	www.emsland-staerke.de
蜡质玉米淀粉	1	Cerestar	www.cerestar.com

2.1.6 半纤维素

半纤维素 (hemicellulose) 占年生植物或常青植物总体积的 20%~30%, 是世界上含量最丰富的多糖之一。根据经典定义, 半纤维素是可由碱液提取的细胞壁多糖, 半纤维素存在多种结构, 其中木聚糖 (xylan)、甘露聚糖 (mannan)、半乳糖 (galactan) 广泛存在于木材里。

(1) 木聚糖 木聚糖类多糖是最常见的一类半纤维素, 在陆生植物和海藻中, 甚至在同一植物的不同组织中, 木聚糖均可能存在结构差异 (见图 2.6^[14])。

高等植物木聚糖的骨架为 β -(1 $\rightarrow$ 4) 糖苷键相连的吡喃木糖 (Xylp), 木糖通常被单糖或 O-乙酰基取代。在年落叶生树种中, 发现只存在 4-O-甲基-葡萄糖醛酸木聚糖 [GX, 见图 2.6(a)], 分子骨架带有 4-O-甲基- α -D-吡喃葡萄糖醛酸 (MeGA) 侧链, 由不同硬木分离所得 GX 的木糖与 MeGA 比例约 (4~16): 1。

带有 2-O- α -D-葡萄糖吡喃醛酸和/或其 4-O-甲基衍生物 (MeGA) 以及 3- α -L-阿拉伯呋喃糖 (Araf) 侧链 [见图 2.6(b)] 的阿拉伯糖苷 (葡萄糖醛酸) 木聚糖, 是典型的软木组织成分和草、年生植物的木化组织成分。含 3 位和/或 2、3 位同时被 α -L-Araf 取代的吡喃木糖残基的中性阿拉伯木聚糖是谷物木聚糖的主要成分。

高度支化的水溶性阿拉伯木聚糖 [见图 2.6(c)] 存在于胚芽组织和果皮组织中, 其单取代或双取代 Xylp 残基的取代率和分布存在差异。木聚糖的 DP 大约 100~200。

(2) 甘露聚糖 松柏科树含有甘露糖、葡萄糖和部分乙酰化的甘露聚糖。图 2.7 为典型的软木葡甘露聚糖结构。

2.1.7 瓜尔胶

瓜尔胶 (guar) 是植物胶的典型代表, 植物胶为植物黏性水溶液的主要成分。瓜尔胶多糖为种子提取物, 属于天然半乳甘露聚糖, 摩尔质量可达 2000000g/mol。在半乳甘露聚糖中, 每两个甘露糖带一个半乳糖分支, 甘露糖以 β -(1 $\rightarrow$ 4) 糖苷键