

文章编号:1673-1689(2007)05-0035-03

乙二醇葡糖苷的分离纯化

卢炳环^{1,2}, 金征宇¹

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122; 2. 江南大学食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要:以葡萄糖和乙二醇为原料,以磷酸为催化剂,制备了乙二醇葡糖苷。采用萃取的方法对乙二醇葡糖苷进行初步分离,再用G15交联葡聚糖凝胶进行层析柱分离,以质量分数0.2%的迭氮化钠溶液做流动相,体积流量为0.9 mL/min,可使乙二醇与乙二醇葡糖苷完全分离,实现除去乙二醇的目的。

关键词:葡糖苷;乙二醇葡糖苷;分离纯化;凝胶过滤;高效液相色谱

中图分类号:O 629.13

文献标识码:A

The Separation and Purification of the Glycol Glucosides

LU Bing-huan^{1,2}, JIN Zheng-yu¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Glycol glucosides were synthesized from glucose and glycol catalyzed by phosphorous acid. The primary separation to eliminate the glycol from glycol glucosides was carried out by extraction method with butyl alcohol. The purification eliminated glycol by gel filtration chromatography with G15 sephadex column. The mobile phase was 0.002% NaNa₃ water solution. The velocity of flow is 0.9 mL/min. The methods could completely eliminate the glycol from glycol glucosides products.

Key words: glucosides; glycol glucosides; separation; GFC; HPLC

以乙二醇和葡萄糖为原料,以磷酸作催化剂可合成乙二醇葡糖苷。乙二醇葡糖苷具有良好的保湿性能^[1],并且可以作为中间体合成生物可降解表面活性剂^[2],如多元醇脂肪酸酯。有报道说用此类多羟基化合物与高级脂肪酸进行酯化反应,合成易生物降解的表面活性剂^[3]。长期以来,对乙二醇的制备和保湿性研究比较多,但很难得到纯的乙二醇葡糖苷。目前提纯乙二醇葡糖苷的方法大多是通过减压蒸馏除去反应体系中的乙二醇^[1],但由于乙

二醇的高沸点和乙二醇葡糖苷的高粘性,在减压蒸馏的过程中,随着乙二醇的不断分离,乙二醇和乙二醇葡糖苷形成的均一体系的沸点不断升高,因而分离过程也变得越来越困难^[4]。后来又通过萃取的方法除去乙二醇,效果虽然比减压蒸馏要好,但仍不能实现完全分离。因此会给以后的化学反应比如合成多元醇脂肪酸酯产生影响,为此,尝试通过柱层析分离的方法对乙二醇葡糖苷进行分离纯化。

收稿日期:2006-08-22.

基金项目:国家“十五”科技攻关项目(2001BA804A23-04).

作者简介:卢炳环(1981-),女,山东滨州人,工学硕士.

通讯作者:金征宇(1960-),男,江苏扬州人,教授,工学博士,博导,主要从事碳水化合物研究. Email: zjin@jiangnan.edu.cn

1 仪器与试剂

1.1 仪器

HL-2B 型数显恒流泵, DBS-100 电脑全自动部份收集器, RE52-3 型旋转蒸发仪, SHZ-3 循环水多用真空泵; 上海沪西分析仪器厂产品。高效液相色谱仪: 安捷伦公司产品。

1.2 试剂

迭氮化钠溶液质量分数 0.2%; G15 葡聚糖凝胶, 乙二醇葡萄糖苷粗品, 乙腈: 色谱纯, 江苏汉阳科技有限公司产品。

2 实验方法

2.1 乙二醇葡萄糖苷的制备与处理

将一定量的乙二醇加入装有搅拌的四口烧瓶, 加入一定量的催化剂磷酸, 抽真空, 在 2~3 kPa 下, 升温至 80 °C 左右, 搅拌下加入适量的葡萄糖, 快速升温至 120~130 °C, 维持在此温度下反应, 并在减压条件下除去反应生成的水, 反应一定时间后, 将温度降至 80~90 °C, 得到透明的浅黄色粘稠液体, 即为粗乙二醇葡萄糖苷。

2.2 乙二醇葡萄糖苷的初步分离纯化

将制备的粗乙二醇葡萄糖苷样品用水溶解, 中和至中性, 通过减压蒸馏, 除去残留的一部分乙二醇, 得到样品 1。在样品 1 中加入一定比例的正丁醇和水作为萃取剂, 摇匀, 对样品进行萃取, 然后真空干燥^[3]。经过初步分离纯化的乙二醇葡萄糖苷用少许 0.2% 的迭氮化钠溶液溶解, 经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤, 上柱分离。

2.3 乙二醇葡萄糖苷的纯化

为得到纯的乙二醇葡萄糖苷, 使乙二醇与乙二醇葡萄糖苷的完全分离, 采用 G15 葡聚糖凝胶, 利用两种试样相对分子质量不同, 采用凝胶排阻色谱分离的原理对样品进行分离。用 0.2% 的迭氮化钠溶液使层析柱平衡(经过 0.45 μm 的微孔滤膜过滤), 并作为流动相, 体积流量为 0.9 mL/min, 每管收集 1.8 mL, 上样量为 2 mL, 共收集 90 管。

2.4 检测

粗乙二醇葡萄糖苷经过 G15 凝胶柱分离和自动部份收集后, 间隔 4 管取一管进行 HPLC 分析。HPLC 分析采用氨基柱, $V(\text{乙腈}) : V(\text{水}) = 75 : 25$ 做流动相, 体积流量为 1.0 mL/min, 采用示差折光检测器进行分析, 检测温度为 30 °C。利用样品分子的氨基作用, 其洗脱顺序与样品相对分子质量和样品羟基数和结构都有很大关系。

3 结果与讨论

3.1 乙二醇葡萄糖苷的萃取分离

萃取剂的量对乙二醇葡萄糖苷萃取效果的影响见表 1。

从表 1 中可以看出: 随着正丁醇用量的增加, 样品残余的乙二醇含量越来越少, 只有正丁醇做萃取能除去大量的乙二醇, 但乙二醇葡萄糖苷不能溶解于正丁醇, 因此只有正丁醇做萃取剂进行萃取操作比较困难, 因此采用 $V(\text{正丁醇}) : V(\text{水}) = 4 : 1$ 的萃取剂进行萃取。

表 1 萃取剂比例对乙二醇葡萄糖苷分离效果的影响

Tab. 1 The effect of proportion of extractant on the separation of glycol glucosides

$V(\text{正丁醇}) : V(\text{水})$	残余乙二醇质量分数/%
1 : 1	51
2 : 1	45
3 : 1	39
4 : 1	31
4 : 0	25

3.2 乙二醇和乙二醇葡萄糖苷的紫外扫描图谱

乙二醇的紫外扫描图谱见图 1, 乙二醇葡萄糖苷的紫外扫描图谱见图 2。

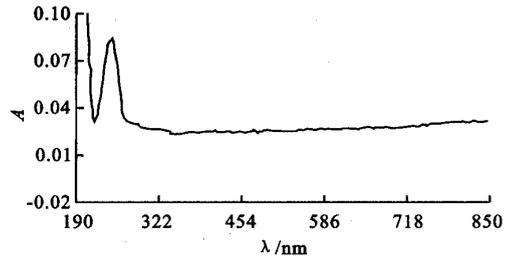


图 1 乙二醇的紫外扫描图谱

Fig. 1 The UV scan of the glycol

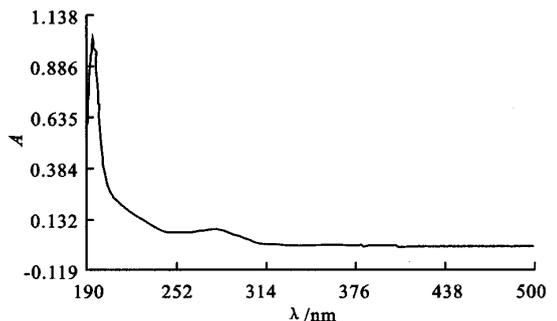


图 2 乙二醇葡萄糖苷的紫外扫描图谱

Fig. 2 The UV scan of the glycol glucosides

从上面的两个紫外扫描图谱可以看出, 乙二醇和乙二醇葡萄糖苷在 200 nm 左右, 紫外吸收非常弱, 不能选择紫外检测器对样品进行检测, 因此在乙二醇

葡萄糖苷的纯化过程中选择示差折光检测器对样品进行检测。

3.3 乙二醇葡萄糖苷的纯化

HPLC是分离、分析糖类化合物的有效方法。氨基键合相色谱一般是根据溶质分子中官能团的类型和数目进行分离的。氨基键合相上的氨基可与糖分子上的羟基优先作用,糖类化合物的洗脱顺序与相对分子质量直接相关,也与糖分子的羟基数

目及位置有关^[4]。羟乙基葡萄糖苷的羟基数大于乙二醇,因此羟乙基葡萄糖苷的保留时间大于乙二醇,乙二醇二葡萄糖苷的羟基数大于乙基葡萄糖苷,因此其保留时间大于羟乙基葡萄糖苷。

由此,可以得出保留时间在4.3左右的是溶剂峰,保留时间在9.7左右的是乙二醇二葡萄糖苷的吸收峰,保留时间为8.0左右是羟乙基葡萄糖苷的吸收峰,保留时间为5.7附近的是乙二醇的吸收峰。

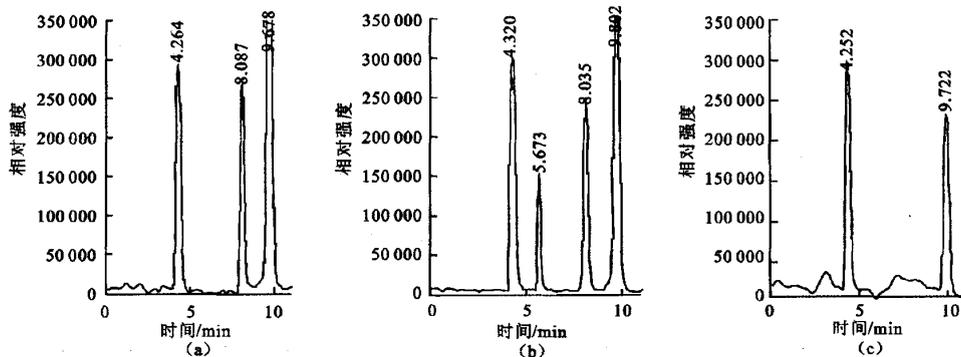


图3 HPLC图

Fig. 3 The HPLC results

图3(a)是收集的第74管的样品,分离的结果显示:从收集的第66管开始出现乙二醇葡萄糖苷的峰。图3(b)是收集的第78管的样品,HPLC结果显示:从第78管开始有乙二醇流出。随后,乙二醇的吸收峰强度越来越强,乙二醇葡萄糖苷的吸收峰逐渐消失,直至最后只有溶剂峰出现。图3(a)只有羟乙基葡萄糖苷和乙二醇二葡萄糖苷的吸收峰,说明葡萄糖苷与乙二醇可以完全分离。图3(c)中只有乙二醇二葡萄糖苷,说明该纯化方法也能实现乙二醇二葡萄糖苷与羟乙基葡萄糖苷的完全分离。

作者采用的是G15凝胶,若采用G10凝胶,分离的效果应该会更好。G15葡聚糖凝胶能分离相对分子质量小于1500的样品,而G10葡聚糖凝胶能分离相对分子质量小于700的样品,因此估计G10葡聚糖凝胶应该比G15葡聚糖凝胶有更好的分离效果。但G10的成本是比较高,以后可以尝试

用G10的凝胶进行分离。同时采用质量分数0.2%的迭氮化钠水溶液作为流动相,若采用一定pH值的缓冲溶液或氯化钠溶液,也应该会对分离效果有一定的正面影响。

4 结 语

1) 采用萃取方法对乙二醇葡萄糖苷进行分离,并研究了萃取剂比例对分离效果的影响。萃取剂选用V(正丁醇):V(水)=4:1的体系较好。

2) 首次采用凝胶分离的方法,对乙二醇和乙二醇葡萄糖苷进行了分离纯化。采用G15凝胶,流量为0.9 mL/min,结果表明用G15凝胶可以完全除去乙二醇葡萄糖苷中的乙二醇,缺点是要损失一部分葡萄糖苷。

3) 用G15葡聚糖凝胶不仅可以实现乙二醇与乙二醇葡萄糖苷的完全分离,也能将乙二醇二葡萄糖苷和羟乙基葡萄糖苷完全分离。

参考文献(References):

- [1] 金欣,张淑芬,杨锦宗,等.乙二醇葡萄糖苷的合成及保湿性研究[J].精细化工,2001,18(7):382-387.
JIN Xin, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong, et al. Preparation of ethylene glycol glycosides for humectant in cosmetics [J]. *Fine Chemicals*, 2001, 18(7): 382-387. (in Chinese)
- [2] Otey F H, Zagoren B L, Bennett F L, et al. Preparation and properties of glycol glucoside polyethers for rigid urethane foams[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 1965, 4(4): 224-227. (in Chinese)
- [3] 金欣,张淑芬,杨锦宗,等.聚乙二醇葡萄糖苷的合成及保湿性研究[J].日用化学工业,2000,30(4):4-6.
JIN Xin, ZHANG Shu-fen, YANG Jin-zong, et al. Study on preparation and moisture retentionness of ethylene glycol glycosides[J]. *China surfactant Detergent & Cosmetics*, 2000, 30(4): 4-6. (in Chinese)
- [4] 金征宇.利用挤压机作为反应器转化淀粉的研究[D].无锡:江南大学,1992.

(责任编辑:朱明)