

取代基上官能团位置对苄基壳聚糖衍生物液晶性的影响

曾志群^{1,2}, 董炎明^{1*}, 曾海涛^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院, 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:合成了 4 种 N-苄基壳聚糖衍生物, 即 N-(2-羟基苄基)壳聚糖、N-(3-羟基苄基)壳聚糖、N-(4-羟基苄基)壳聚糖和 N-(3-甲氧基-4-羟基苄基)壳聚糖(分别简称为 NOCS、NMCS、NPCS 和 NMPCS), 它们的取代基上官能团的数目和位置不同. N-取代度相近, 分别为 0.72, 0.62, 0.71 和 0.68. 衍生物溶解在甲酸溶液中均呈现胆甾型溶致液晶相. 用偏光显微镜法和折射率法测得各衍生物的液晶临界浓度 w 分别为 28%, 37%, 24% 和 27%, 均比纯壳聚糖的 12% 有很大提高, 因为取代基的引入破坏了壳聚糖分子内与分子间非常强烈的氢键作用. 通过分子模拟, 对 4 种壳聚糖衍生物分别从分子内氢键作用与分子间氢键作用两个方面进行了比较. 在分子内氢键方面, NOCS 较强, NMCS、NPCS 和 NMPCS 均较弱. 在分子间氢键方面, NOCS 较弱, NMCS 居中, NPCS 与 NMPCS 较强. 将分子内或分子间氢键作用与临界浓度相联系, 可见分子内氢键强(如 NOCS)或者分子间氢键强(如 NPCS、NMPCS), 都显著地提高了分子链的刚性, 分子链的排列与取向更加规整, 因而降低了壳聚糖衍生物的液晶临界浓度, 这两个因素只要具备一个即可. 若两者都不强(如 NMCS), 则分子链的刚性较小, 临界浓度明显较高(37%). 对于该体系, 氢键的强弱对液晶临界浓度有着决定性的影响.

关键词:苄基壳聚糖; 溶致液晶; 取代基; 临界浓度; 氢键; 分子模拟

中图分类号: O 636.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)04-0547-07

壳聚糖(Chitosan, CS)学名 1,4-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖, 是通过 β 1,4 糖苷键相连的线性多糖. 由于 CS 单元中含有 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$, 因此可对它进行酰化、醚化、烷基化、酯化、羧甲基化和硫酸化等多种化学修饰^[1-6], 这些丰富的化学修饰方法为研究 CS 及其衍生物的液晶性提供了很好的条件. 利用它进行分子量、取代度和取代基大小等结构因素对溶致液晶行为影响的研究已先后报道^[7-9], 但取代基上特征官能团的位置变化(羟基在苯环的邻、间、对位上)对其溶致液晶性的影响的研究还尚未见报道. 本文制备了羟基在不同取代位置的 N-苄基壳聚糖, 比较了它们的液晶临界浓度, 并结合计算机分子模拟计算对衍生物的分子内与分子间氢键作用对聚合物液晶性的影响进行了初步探讨.

1 实验部分

1.1 实验材料

CS 为浙江金壳生物化学有限公司产品, 用酸碱滴定法测得脱乙酰度为 90.2%, 用粘度法测得分子量

为 4.8×10^5 u. 水杨醛(2-羟基苯甲醛)为上海双喜香料助剂厂产品, 3-羟基苯甲醛为上海达瑞精细化学品有限公司生产, 4-羟基苯甲醛、香兰素(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛)为国药集团化学试剂有限公司生产, 它们与其他通用试剂均为化学纯.

1.2 苄基壳聚糖衍生物的合成

采用 CS 同芳基醛反应生成 Shift 碱^[10], 然后再将 CS 的 Shift 碱还原成 N-苄基壳聚糖的方法

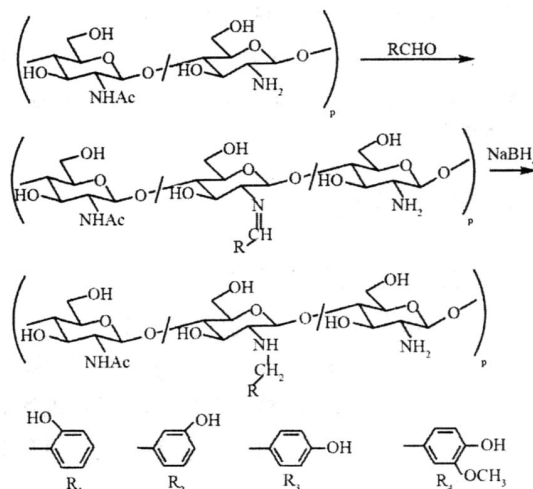


图 1 N-苄基壳聚糖衍生物的合成路线和化学结构
R₁: NOCS; R₂: NMCS; R₃: NPCS; R₄: NMPCS

Fig. 1 The synthesis route and chemical structure of N-benzyl chitosan derivatives

收稿日期: 2008-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(20774077), 福建省自然科学基金(E0710025)资助

*通讯作者: ymdong@xmu.edu.cn

合成苄基壳聚糖^[11], 反应方程式如图 1. 所得产物 N-(2-羟基苄基)壳聚糖、N-(3-羟基苄基)壳聚糖、N-(4-羟基苄基)壳聚糖、N-(3-甲氧基-4-羟基苄基)壳聚糖, 在下文中分别简写成 NOCS、NMCS、NPCS 和 NMPCS.

1) 将 2.0 g (约 12.7 mmol) CS 溶于 200 mL 1% 稀醋酸溶液中, 搅拌至完全溶解. 然后用滴液漏斗滴加入 7.0 mL 水杨醛 (约 65 mmol) 以制备 NOCS. 改变反应物可制得其他 3 种产物: 滴加 3-羟基苯甲醛甲醇溶液 (7.75 g 约 63.5 mmol 3-羟基苯甲醛溶于 50 mL 甲醇) 以制备 NMCS, 滴加 4-羟基苯甲醛甲醇溶液 (7.75 g 约 63.5 mmol 4-羟基苯甲醛溶于 50 mL 甲醇) 以制备 NPCS, 滴加香兰素甲醇溶液 (10 g 约 63.5 mmol 香兰素溶于 50 mL 甲醇) 以制备 NMPCS. 滴加完后, 室温搅拌反应 2 h.

2) 用 0.1 mol/L NaOH 调 pH 至 4.5, 继续反应 2 h. 然后慢慢滴加 NaBH₄ 溶液 (由 2.6 g, 70 mmol NaBH₄ 和 10 mL H₂O 按照 $n(\text{NaBH}_4) : n(-\text{CHO}) = 1 : 1.1$ 配制), 搅拌反应 24 h.

3) 加入 300 mL 甲醇使产物沉淀析出, 抽滤, 将所得固体于 60 °C 鼓风干燥箱干燥 12 h. 然后用丙酮于 80 °C 索氏抽提 48 h, 60 °C 干燥至恒量. 分别得黄色粉末产物 NOCS 2.8 g, 灰白色粉末产物 NMCS 2.6 g, 浅黄色粉末产物 NPCS 2.5 g, 棕绿色粉末产物 NMPCS 2.9 g.

1.3 产物的结构表征

红外光谱仪 Nicolet avator 360 FTIR, KBr 压片. 核磁共振仪 Bruker AV400 NMR, 用含质量分数 5% 的 HCOOH 的 D₂O 溶液做溶剂. 元素分析仪 Carlo Erba 1110 CHNS (O). 偏光显微镜 Nikon Eclipse ME600, 带瑞士 Mettler 热台; 参照文献方法^[9]用偏光显微镜 (POM) 测定液晶临界浓度. 阿贝折射仪 ATA-GO NAR-1T.

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构分析

CS 同芳醛的反应, 主要发生在 -NH₂ 上, 基本无副反应, 反应的主要残留是加入的过量芳醛. 实验所用芳醛均能够溶于甲醇、乙醇、丙酮等常用有机溶剂, 而产物不溶, 通过溶解过滤和索氏抽提的方法可以完全除去过量反应物.

从各衍生物红外谱图上可以看出 (图 2), 衍生物都在 1460 ~ 1580 cm⁻¹ 处出现了苯环的骨架振动吸收峰. 而在相应的指纹区也出现了不同取代苯环的特

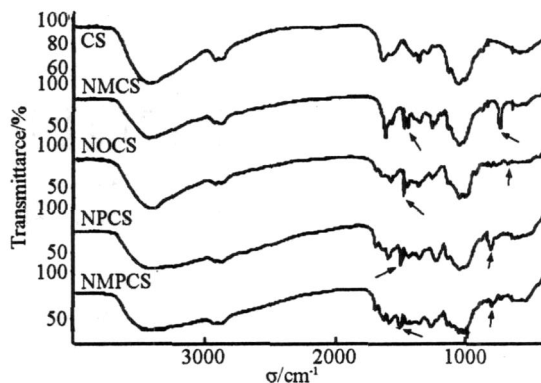


图 2 CS 和 N-苄基壳聚糖衍生物的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of chitosan and N-benzyl chitosan derivatives

征弯曲振动吸收峰^[12], 如 NOCS 有表征邻位双取代苯环的 753 cm⁻¹ 弯曲振动吸收峰, NMCS 有间位双取代的 789 cm⁻¹ 弯曲振动吸收峰, NPCS 有表征对位双取代苯环的 832 cm⁻¹ 弯曲振动吸收峰, NMPCS 有 821 cm⁻¹ 的弯曲振动吸收峰.

从 ¹H-NMR 谱图 (图 3) 中可以明显看出各衍生物在 δ = 7 ~ 8 处出现了苯环的系列质子峰, 这表明了产物中均含有取代上的苯环. NOCS 由于苯环上的 -OH 能够与相邻的糖环上的质子给体或质子受体形成各种各样的氢键, 使得其周围化学环境很复杂, 出现较多的质子峰, 苯环上 4 种位置的质子峰在图中都有出现 (3H: 7.54, 4H: 7.15, 5H: 7.12, 6H: 7.41); NMCS 的氢键作用力较 NOCS 弱, ¹H-NMR 谱图上的峰比较明确 (2H: 7.20, 4H: 7.18, 5H: 6.77, 6H: 6.81); NPCS 苯环上结构虽然对称, 但是由于空间中苯环两边的化学环境并不相同, 所以产生 4 个质子峰 (2H: 6.65, 3H: 7.10, 5H: 7.15, 6H: 6.75); NMPCS 苯环上有 3 个质子峰 (2H: 6.75, 3H: 7.30, 6H: 6.84), 这些数据均表明 N-苄基化反应已经发生.

将各衍生物 ¹H-NMR 谱图上位于 δ = 7 ~ 8 处的各苯环质子峰的总积分面积与 CS 环上选取作为参比的 C2 位上的质子峰 (δ = 3.0) 的积分面积相比, 再与该衍生物苯环上 H 质子个数相除, 得到各衍生物链上苯环个数与糖环个数之比, 即 ¹H-NMR 取代度. 另外通过元素分析法得到元素分析取代度, 两种方法的测定结果基本相符 (表 1). 作者先前多个系列壳聚糖衍生物的研究^[13]已经表明, 壳聚糖衍生物侧链取代基的取代度对衍生物的液晶性影响不大, 因为少量取代就已经足以破坏 CS 分子内与分子间非常强的氢键作用. 但是由于本文所述的 CS 衍生物的取代基仍能形成新的氢键, 芳环上的羟基的多少对产物的分子内氢键作用与分子间氢键作用是有影响的. 所以, 要比较各

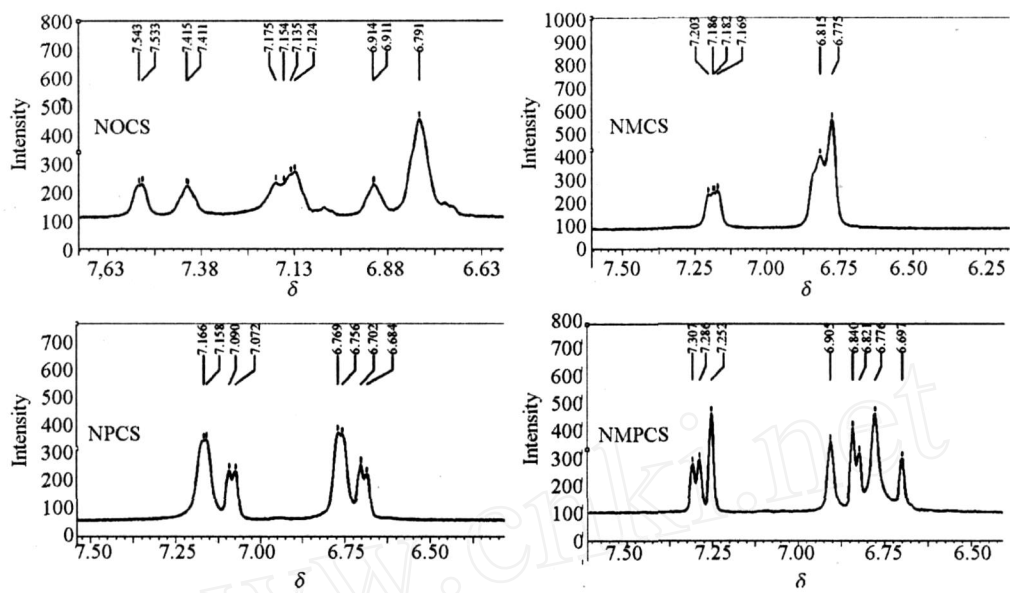


图 3 N-苄基壳聚糖衍生物的核磁共振氢谱

Fig.3 ^1H -NMR spectra of N-benzyl chitosan derivatives

表 1 N-苄基壳聚糖衍生物的取代度

Tab.1 The degree of substitution of N-benzyl chitosan derivatives

CS 衍生物	取代度	
	^1H -NMR 法	元素分析法
NOCS	0.72	0.75
NMCS	0.62	0.63
NPCS	0.71	0.78
NMPCS	0.68	0.74

衍生物的取代基对液晶性的影响,取代度相近是必要的.

2.2 苄基壳聚糖的液晶态织构与临界浓度

通过 POM 观察衍生物各浓度的甲酸溶液,均具有液晶性,在浓溶液中均呈典型的胆甾相平面液晶织构(图 4).

液晶临界浓度一方面用 POM 法测定,另一方面用折射率法测定.利用阿贝折射仪测量折射率 n ,以折射率对浓度(c)作图(以 NMPCS 为例,如图 5),拐点处对应的浓度即为折射率法临界浓度.两种方法相互印证,基本相符(见表 2).结果可见:4 种 CS 衍生物的液晶临界浓度均比 CS 的临界浓度(12%)要大得多.这是由于含刚性苯环的取代基的引入,破坏了 CS 原来分子内与分子间非常强烈的氢键作用,使 CS 分子链与分子链之间的距离增大,使 CS 链上的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 很难再与相邻的其他 CS 链上的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 形成氢键,从而使分子链刚性下降,液晶临界

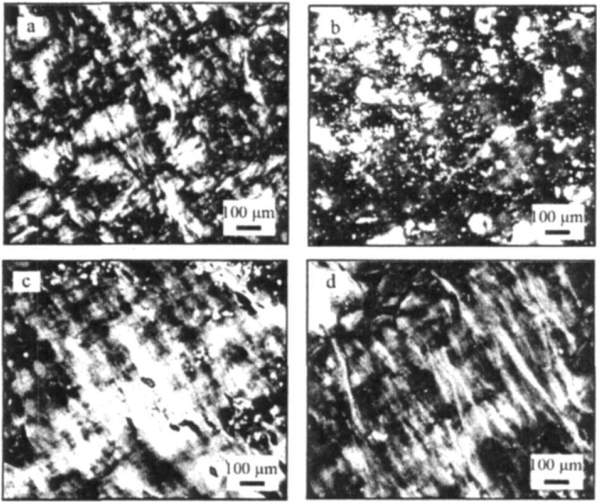


图 4 N-苄基壳聚糖衍生物甲酸溶液的偏光显微镜照片

a. $\omega(\text{NOCS}) = 39\%$;b. $\omega(\text{NMCS}) = 41\%$;
c. $\omega(\text{NPCS}) = 39\%$;d. $\omega(\text{NMPCS}) = 39\%$

Fig. 4 POM photographs of N-benzyl chitosan derivatives/ formic acid solutions

浓度增大.

2.3 取代基位置变化对液晶性的影响

合成的 4 种 CS 衍生物都是半刚性链.根据 Flory 液晶高分子理论^[14],当 CS 衍生物半刚性链与溶剂组成的体系中,CS 半刚性链的浓度达到临界浓度 c^* 以上时将发生相分离,出现液晶相和各向同性液相共存的局面.也即在这个浓度时,溶剂分布于链与链之间的空隙中,使链与链之间形成的自由空间和半刚性链的浓度达到一个平衡.在这个浓度下,部分半刚性链能够在有限的空间内较紧密地堆砌排列形成一定程度的取

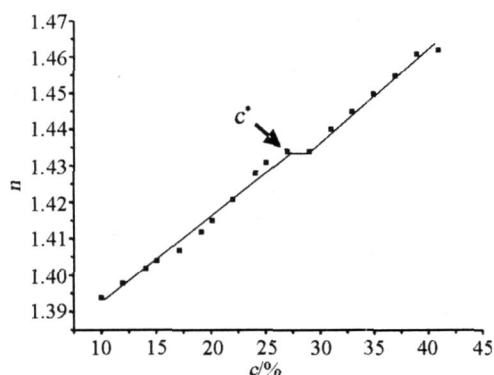
图5 NMPCS 的 $n \sim c$ 曲线图拐点为临界浓度 c^* Fig. 5 The $n \sim c$ curve of NMPCS

表2 CS 和 N-苄基壳聚糖衍生物的液晶临界浓度

Tab. 2 The liquid crystalline critical concentration of chitosan and N-benzyl chitosan derivatives (%)

CS 及其衍生物	液晶临界浓度 c^*	
	POM 法	折射率法
CS	11	12
NOCS	31	28
NMCS	39	37
NPCS	27	24
NMPCS	29	27

向有序结构,表现出液晶性.当浓度低于 c^* 时,链与链之间自由空间很大,相互作用很小,不利于分子链的紧密堆砌,形成各向同性液相;浓度高于 c^* 时,溶液中半刚性链的有序程度会进一步增加,液晶相也会增加,但是当浓度增大到一定程度时,自由空间过小,半刚性链的旋转困难,使无规的半刚性链无法重新堆砌成取向有序的结构.不过,由于溶剂的溶解能力有限,一般在能溶解的范围内,高浓度溶液均能观察到液晶相.在讨论苯环上取代基位置变化对其液晶性影响时,均是以 CS 衍生物在液晶临界浓度时的溶液作为研究对象的,这个时候,溶剂对于 4 种衍生物液晶性的影响是一致的.在后续工作中,将对不同溶剂浓度下液晶性的差别做进一步的研究.

苯环上取代基位置变化对于 N-苄基壳聚糖液晶性的影响主要体现在对聚合物分子内与分子间氢键作用力的影响.苄基的引入首先从结构上破坏了 CS 原来分子间与分子内的强氢键作用,另一方面苄基上的羟基又会与 CS 分子链上有关基团形成新的氢键.而随着取代基位置从邻位、间位到对位的变化,苯环上羟基与其所在的 CS 分子链形成链内氢键(即分子内氢

键)的几率逐渐降低,而与邻近的 CS 分子链直接形成氢键或通过溶剂甲酸的桥接(甲酸羰基上的作为质子给体的 O 原子上的孤电子对同时对 2 条链上的 $-\text{OH}$ 上的作为质子受体的 H 原子形成氢键)形成氢键(即分子间氢键)的几率逐渐增加,从而有利于链与链之间通过氢键形成取向有序结构.以下通过分子模拟的方法,分析比较了 4 种衍生物分子内氢键作用和分子间氢键作用的强弱.本文采用的是 Accelrys 公司开发的商业模拟软件 Material Studio.

2.3.1 分子内氢键作用

首先通过 Visualizer 模块建立聚合物结构单元模型,调用 Forcite 分子力学模块,选用 COMPASS 力场对结构单元进行能量优化.在优化的过程中,当体系能量降到 $4.1868 \times 10^6 \text{ J/mol}$,能量优化方法由共轭梯度法(Conjugated gradient method)替代默认的最速下降法(Steepest descent method),当能量降到 $4.1868 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 时,采用牛顿-拉斐孙法(Newton-Raphson method).最终能量收敛至 41.868 J/mol ,停止优化.随后,利用 Bulid Polymer 命令建立一定聚合度(10, 20, 40, 60, 100)的聚合物链,重复能量最小化步骤.然后调用 Discover 分子动力学模块,仍选用 COMPASS 力场,对体系进行 200 ps 的恒定分子数、恒定体积和温度(NVT)的动力学优化.接着对体系进行模拟退火处理,体系在经历了高温下的多次松弛,空间结构逐渐优化,得到最优构象,然后进行氢键计算(计算范围:N, O, S 以及卤素原子;最大氢键质子受体距离:0.25 nm;给体与受体间的最小夹角:90°).

通过计算发现,当模拟衍生物的聚合度大于 20 时,理论上所能产生的分子内氢键的所有种类均已在模拟链中找到(图 6),随着聚合度增加,氢键数量与聚合度成正比关系.由于大量被取代以及位阻效应,氨基作为质子给体形成 $\text{N}-\text{H}$ 的几率很小,绝大部分的氢键为 $\text{O}-\text{H}$ 氢键,故可以假设各类氢键能量差别很小.同时,随着聚合度的逐渐增大,衍生物链构象由最初的伸直链构象逐渐发生弯曲和旋转,但是链的直径却基本没有变化,稳定在 $1.4 \sim 1.6 \text{ nm}$,所以可以推断聚合度继续增大时,虽然链的扭曲旋转更趋向于弯曲扭转构象,但是链直径是基本不变的.于是可以用氢键数目的差别来比较各衍生物之间氢键作用力大小的差别.取每 20 个聚合度的衍生物链中含氢键个数作为比较标准,可以分别得到 NOCS、NMCS、NPCS、NMPCS 的氢键分布图(图 7 为 NOCS 的空间构象,其余各产物整体构象差别不大,为节省篇幅,不一一列出).

分析各产物氢键种类(图7)和数量,得到表3所

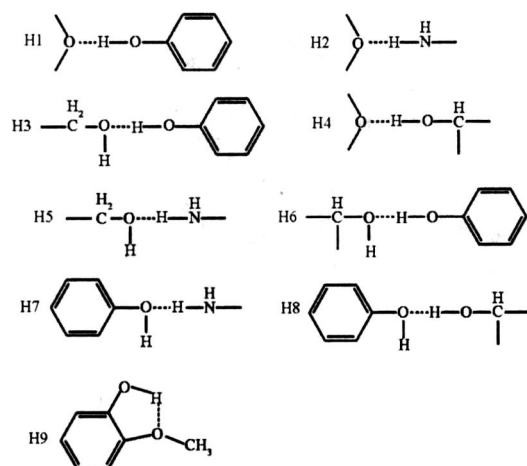


图 6 N-苄基壳聚糖衍生物分子内氢键的种类

Fig. 6 The species of intra-molecular hydrogen bonding of N-benzyl chitosan derivatives

示数据. 随着 $-\text{OH}$ 位置从邻位到间位, 分子内氢键数目和种类都减少. 对于 NOCS, 分子内氢键作用力比较强, 能形成 8 种氢键 (H1 ~ H8), 根据计算, 平均每 20 个结构单元内存在氢键 39 个. NMCS 由于羟基在间位, 苯环羟基上的氧原子作为质子受体与主链上的活泼 H 形成氢键很难, 只能形成 6 种氢键, 而且计算所得平均每 20 个结构单元内氢键的数量也减少到 30 个. NPCS 上的 $-\text{OH}$ 则离主链更远, 既不能作为质子给体与糖环上的 O 形成氢键, 也不能作为质子受体与糖环上的质子给体形成氢键, 只能形成 5 种分子内氢键, 但能形成分子间氢键 (有关分子间氢键将在后面分析). NMPCS 由于苯环上 4 位 $-\text{OH}$ 与 3 位 $-\text{OCH}_3$ 上的氧形成了氢键, 这种氢键局限于苯环区域, 对分子链的刚性是几乎没有贡献的, 所以实际上能够提高分子链刚性的氢键种类也为 5 种, 数量约为 24 个, 与 NPCS 上氢键数目相近. 总的来说, NOCS 的分子内氢键较强, 其余 3 种衍生物皆较弱.

2.3.2 分子间氢键作用

由于苯环的位阻, 使壳聚糖链与链之间的距离增大, 从而使分子间氢键作用力减弱, 但是苯环上活泼的羟基的引入又能形成新的分子间氢键, 所以分子间氢键作用较分子内氢键作用更加复杂. 由分子模拟得到的分子最佳构象可知, 产物的空间构象为一螺旋的柱状分子 (图 8 为分子模拟得到的径向分子模型), NOCS 的苯环邻位上的羟基由于苯环的阻碍, 很难形成分子间氢键, 基本上被包埋在柱内, 只能形成分子内氢键 (图 8a); 而 NMCS 的苯环间位上的羟基, 距柱状分子外围有所接近, 但仍然被包埋在柱内 (图 8b), 分子间氢键较弱; 而 NPCS 与 NMPCS 的苯环对位上的羟基, 则基本上都是分布于柱的表面 (图 8c, d), 从而能够和相邻的柱状分子形成较强的氢键作用, 使柱状分子的排列更加规整, 取向更加有序. 因而在分子间氢键方面, NOCS 较弱, NMCS 居中, NPCS 与 NMPCS 较强.

表 3 N-苄基壳聚糖衍生物分子内氢键的比较

Tab. 3 The comparison of intra-molecular hydrogen bonding of N-benzyl chitosan derivatives

CS 衍生物	氢键种类	每 20 个结构单元中氢键个数
NOCS	8 (H1 ~ H8)	39
NMCS	6 (H1 ~ H6)	30
NPCS	5 (H1 ~ H5)	25
NMPCS	6 (H1 ~ H5, H9)	32

2.3.3 综合分析

综合比较分子内与分子间的氢键作用, NOCS 苯环上邻位羟基与同一条链上相邻的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}-$ 能形成很强的分子内氢键作用 (图 7), 较大地提高了分子链本身的刚性, 即自身形成刚性棒, 故形成溶致液

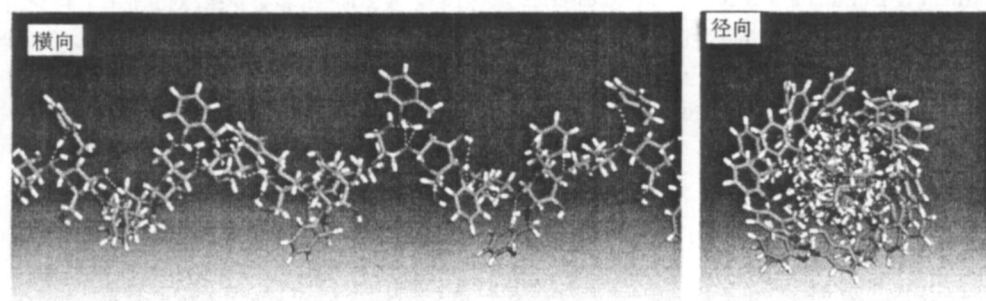


图 7 NOCS 的能量最优构象及该构象状态下的分子内氢键 (虚线)

Fig. 7 The minimum energy conformation of NOCS and intra-molecular hydrogen bonding (dashed line) in this state

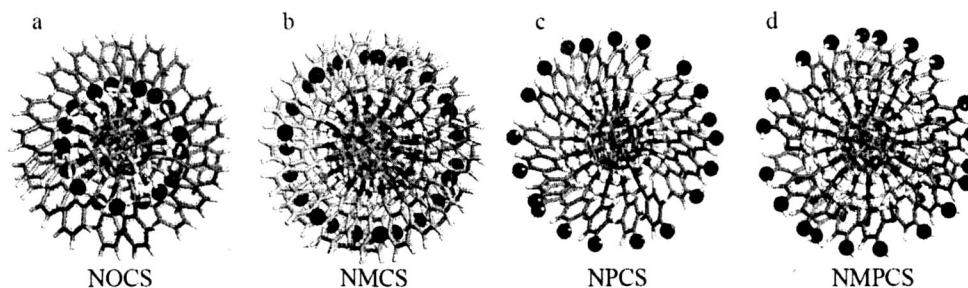


图8 N-苄基壳聚糖衍生物的径向分子模型

●—OH 所在位置

Fig.8 The radial molecular model of N-benzyl chitosan derivatives

晶的临界浓度较低(28 %). NPCS 和 NMPCS 的苯环对位上的羟基能够和相邻链上的—OH、—NH—、—O—等形成很强的分子间氢键,从而也提高分子链的刚性,使链与链之间易于朝同一方向伸直取向,故它们的临界浓度也较低(24 %, 27 %);而 NMCS 苯环上的羟基位于间位,既不容易形成分子内氢键,又不容易形成分子间氢键,其分子链刚性较小,从而导致其液晶临界浓度明显较大(37 %). 可见分子内氢键强(如 NOCS)或者分子间氢键强(如 NPCS、NMPCS),都能显著提高分子链的刚性,增加分子取向的有序性,因而降低 CS 衍生物的液晶临界浓度,这两个因素只要具备一个,就能够显著降低液晶临界浓度. 若两者都不强(如 NMCS),则分子链的刚性较小,临界浓度就明显较高. 对于该体系,氢键的强弱对液晶临界浓度有着决定性的影响.

参考文献:

- [1] 汪玉庭,刘玉红,张淑琴. 甲壳素/壳聚糖的化学改性及其衍生物应用的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1): 107.
- [2] Rout D K, Pulapura S K, Gross R A. Liquid-crystalline characteristics of site-selectively-modified chitosan[J]. Macromolecules, 1993, 26(22): 5999 - 6010.
- [3] Rout D K, Barman S P, Pulapura S K, et al. Cholesteric mesophases formed by the modified biological macromolecule 3, 6-O-(butyl carbamate)-N-phthaloyl chitosan[J]. Macromolecules, 1994, 27(11): 2945 - 2950.
- [4] 李东旭, 耿燕丽. 壳聚糖的改性及作为生物材料的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(2): 301 - 305.
- [5] 曹胜光, 翁家宝, 潘婷婷. 晶体枝化的壳聚糖液晶合成及其表征[J]. 分子科学学报, 2008, 24(1): 51 - 54.
- [6] 谢长志, 王井, 刘俊龙. 甲壳素与壳聚糖的改性及应用[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 369 - 371.
- [7] 董炎明, 汪剑炜, 梅雪峰, 等. 甲壳素类液晶高分子的研究——I. 侧基长度对羧酰化甲壳素的液晶性的影响[J]. 高分子学报, 1999(5): 575 - 580.
- [8] 董炎明, 汪剑炜, 梅雪峰, 等. 甲壳素类液晶高分子的研究——II. 侧基长度和取代度对羧酰化壳聚糖液晶性的影响[J]. 高分子学报, 1999(6): 668 - 673.
- [9] 袁清, 董炎明, 汪剑炜. 甲壳素类液晶高分子的研究——III. 取代度和分子量对羧乙基壳聚糖液晶性的影响[J]. 高分子学报, 2000(1): 5 - 8.
- [10] Gao Jian, Liu Yaguang. Chiral salicyl diamines: potent anticancer molecules[J]. Chem Med Chem, 2007, 2(12): 1723 - 1729.
- [11] Ressurreicao, Ana Sofia M. Synthesis and conformational studies of peptidomimetics containing a new bifunctional diketopiperazine scaffold acting as a β hairpin inducer[J]. Journal of Organic Chemistry, 2008, 73(2): 652 - 660.
- [12] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [13] 董炎明. 甲壳素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [14] 周其凤, 王新久. 液晶高分子[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

Influence of the Position of Functional Groups in Substituents on Liquid Crystalline Behavior of N-benzyl Chitosan Derivatives

ZEN G Zhi-qun^{1,2}, DONG Yan-ming^{1*}, ZEN G Hai-tao^{1,2}

(1. College of Materials, Xiamen University,

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract : Four N-benzyl chitosan derivatives, i. e. N-(2-hydroxyl-benzyl) chitosan (NOCS), N-(3-hydroxyl-benzyl) chitosan (NMCS), N-(4-hydroxyl-benzyl) chitosan (NPCS) and N-(3-methoxyl-4-hydroxyl-benzyl) chitosan (NMPCS), were synthesized, the number and position of the functional groups in the substituents of which were different. The degrees of NOCS, NMCS, NPCS and NMPCS were close to each other, which were 0.72, 0.62, 0.71 and 0.68, respectively. The lyotropic cholesteic liquid crystalline phase was observed in the formic acid solutions of the four chitosan derivatives. The critical concentrations of NOCS, NMCS, NPCS and NMPCS were measured to be 28%, 37%, 24% and 27%, respectively, by means of both polarized optical microscopy and refractive index method. These values were all much higher than chitosan itself (12%), because the very strong hydrogen bonding interactions of chitosan were broken by the substituent groups. The molecular simulation approach was used to compare the intra-molecular hydrogen bonding interaction and the inter-molecular hydrogen bonding interaction of these four derivatives respectively. In the aspect of the intra-molecular hydrogen bonding, NOCS was stronger, but NMCS, NPCS and NMPCS were weaker. In the aspect of the inter-molecular hydrogen bonding, NOCS was weaker, NMCS was middle, but NPCS and NMPCS were stronger. Relating the critical concentration with the hydrogen bonding interaction, it can be seen that if the derivative have a stronger intra-molecular hydrogen bonding (such as NOCS) or a stronger inter-molecular hydrogen bonding (such as NPCS and NMPCS), the rigidity of the molecular chain is significantly improved, the arrangement and orientation of the molecular chain are more regular, as a results, the values of the critical concentration decrease. These two factors require just only one. On the contrary, if both of the two interactions are weaker (such as NMCS), the rigidity of the molecular chain is smaller, the value of the critical concentration becomes evidently higher (37%). For this system, the influence of the strength of the hydrogen bonding on the liquid crystalline critical concentration is definitive.

Key words : N-benzyl chitosan; lyotropic liquid crystalline; substituent; critical concentration; hydrogen bonding; molecular simulation