

在常温和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀存在下的甲聚糖反应

蒋挺大 李铁林 吴昌贤

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

甲醛的水溶液在有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀存在时, 在常温 (25℃) 下静置, 能发生甲聚糖反应, 生成糖类混合物。糖的收率高于无 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的常温甲聚糖反应。低浓度甲醛 (5%) 缩合, 能获得组份大为简化的甲聚糖。经气相色谱、质谱分析, 主要是 C_5 、 C_6 和 C_3 糖, 并检出了木糖。

前 言

1861年, 布特列洛夫发现甲醛经加热碱性催化, 缩合成糖类化合物, 后来将这产物叫做“甲聚糖”(Formose)。这一反应, 被认为是原始地球环境中存在的一类反应, 可解释糖的化学起源^[1], 亦被认为是制取可食用糖的最有希望工业化的方法之一^[2]。

过去大都研究加热下的甲聚糖反应, 常温下的反应研究较少。业已确认, 甲聚糖反应有一个很长的诱导期, 然后是自动催化的、快速的糖生成期, 如不及时终止反应, 最后是糖的分解期。在短暂的糖生成期中, 从一个碳的甲醛迅速缩合成糖, 链增长的情况是极为复杂的, 反应激烈, 导致产物组分复杂。因此, 进行常温下的甲聚糖反应研究, 对上述两个目标来说, 也许更为实际一些。

实 验

甲醛的水溶液由多聚甲醛 (CP级) 加水回流制得^[3]。

在500ml烧瓶 (置于冰水浴中) 里加入 250ml 甲醛水溶液, 在搅拌下加入粉末 CaO (AR级)。搅拌3h后, 把反应物转移到500ml 三角瓶中, 常温 (25℃) 下静置, 同时取样离心沉淀, 取上清液测定pH, 滴定 CH_2O 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度。滴定的方法是: 用移液管取5ml 清液称重, 加2滴酚酞指示剂, 用标准1N HCl酸化, 再用标准0.1N NaOH返滴至中性, 这样可计算用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度。然后按 Na_2SO_3 法滴定 CH_2O 的浓度。此为反应液中起始的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度和 CH_2O 浓度。当反应液全部变黄时, 取样按上述方法分析

CH_2O 的消耗, 同时用苯酚-硫酸法测定生成糖的浓度^[4], 以确定反应的终点。

确定反应的终点后, 滤去 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀, 滤液用草酸酸化, 直至溶液变成乳白色, 再滤去 CaC_2O_4 沉淀, 滤液用强酸 (H^+) 型阳离子交换树脂和强碱 (OH^-) 型阴离子交换树脂静态法处理, 无色透明的洗出液在旋转薄膜蒸发器上减压浓缩, 得无色透明的糖浆。如果是黄色的结晶, 则是因 Ca^{2+} 没有除尽, 要重新用离子交换树脂处理。

糖浆经硅烷化, 用气相色谱法分析组分^[6]。

结 果 和 讨 论

1. 反应的特点和 CaO 的作用

作为原料的 CaO , 加入 CH_2O 水溶液里, 即成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 超过其溶解度时, 一部分沉淀出来。此时的 CH_2O , 有一部分被沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 所吸附, 每克沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附 CH_2O 的量与搅拌时间的关系如图 1, 搅拌 1.5h 后达饱和。因此, 在讨论溶液中的反应的时候, CH_2O 的起始浓度不是投料的浓度。溶液中生成的糖量, 不是反应的总糖量, 总糖量应包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附 CH_2O 生成的糖量。

在反应过程中, 可以观察到这样一些现象: 经过一般诱导期后, 在沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面出现一层黄色[生成糖- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 络合物], 或出现一个黄色的斑点, 然后逐渐扩散, 使澄清的溶液全部变黄。 CH_2O 浓度越大, 颜色越深。同时可见沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 显著减少。溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度也有变化 (图 2)。

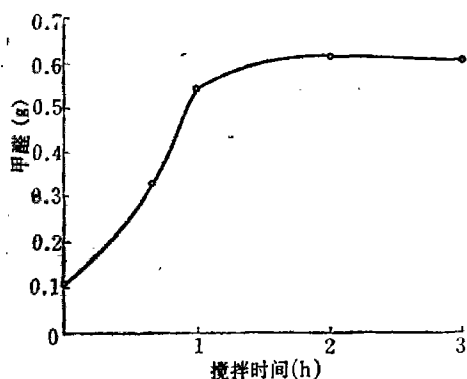


图 1 搅拌时间对沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸附 CH_2O 的影响 (250ml 5% 的 CH_2O , 15g CaO)

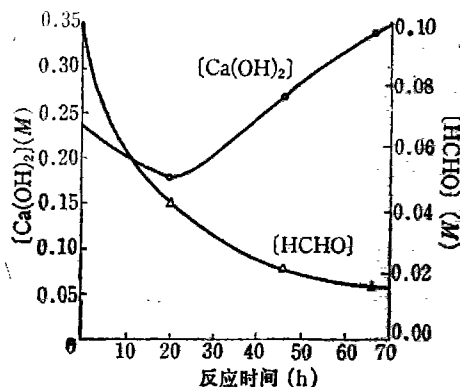


图 2 反应液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CH_2O 浓度的变化 (10% 的 CH_2O 250ml, CaO 30g)

这个反应是到 15 小时的时候出现黄色的, 由此可见, CH_2O 浓度的急剧下降, 首先是发生了 Cannizzaro 反应, 生成的酸中和了溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度曲线出现一个最低点。此后, 醇醛缩合开始占优势, 生成的糖要络合溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[6], 而沉淀的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断溶解, 此时溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以两种形式存在, 一种是与糖形成络合物, 另一种是非络合的, 溶液的 pH 值由后者来维持。生成的糖越多, 被络合的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也越多。例如 30% 的 CH_2O , 在只加 10g CaO 的时候, 经 217h, 沉淀 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 全部消失, 并使溶液变成中性, 反应停止, 此时仅有 48.8% 的 CH_2O 被转化。由此可

见, 反应中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 既要满足Cannizzaro反应的消耗, 也要满足生成的甲聚糖形成络合物的需要, 以保证反应能进行到底, 获得最高的糖收率。同时也表明, 尽管不加反应终止剂, 只要反应体系不再是碱性, 反应也会停止。若在 CH_2O 和 CaO 搅拌之后把 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀滤去, 则反应不完全, 糖收率低。 CH_2O 的浓度越高, 糖的收率越低。若均以30% CH_2O 比较, 有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀存在的反应, 溶液中生成的糖浓度为81.9mg/ml, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀被滤去的为3.9mg/ml, 前者比后者高近20倍。因此, 有足够量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀存在的方法, 能提高常温甲聚糖反应的糖收率。

2. CH_2O 浓度的影响

表1列出了各种不同浓度 CH_2O (250ml)在15g CaO (搅拌3h)催化下的反应情况。

表1 甲醛浓度对反应的影响

CH_2O 浓度 投料 (%)	溶液中 (%)	pH	t_1 (h)	t_2 (h)	溶液中 CH_2O 的转化率 (%)	溶液中的 糖量 (g)	溶液中的 糖收率 (%)
5	1.6	12.60	16	41	86.9	0.80	20.41
10	4.7	11.65	53	75	95.1	2.05	17.80
15	10.5	11.39	32	68	98.4	7.66	29.75
20	15.08	11.17	42	66	97.5	16.31	42.10
25	22.1	10.92	97	140	99.0	18.82	34.73
30	25.6	10.83	117	187	98.9	20.08	31.99

t_1 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液表面出现黄色的时间

t_2 : 反应终止的时间

黄色的时间称为“黄点”, 即为反应的终点。常温下的甲聚糖反应, 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀表面出现“黄点”, 还远远不是反应的终点。在“黄点”之后, 反应液缓慢地变黄, 糖浓度越来越高, 直至反应结束, 这段时间即是 $t_2 - t_1$ 。常温反应, 达到了把糖生成期延长的目的, 使 CH_2O 的醇醛缩合缓慢地进行, 从而提高了选择性。

在 CH_2O 转化的过程中, 当生成的糖达到一定的浓度, 糖就开始分解, 这在低浓度 CH_2O 时更为明显, 表2所列的是5%的 CH_3O 在15g CaO 的催化下(搅拌1h)的情况。

表2 甲醛的转化和糖的分解

反应时间 (h)	pH	溶液 中 [CH_2O] (%)	溶液 中 CH_2O 的转化率, (%)	溶液中的糖量 (g)
0	12.64	2.51	—	—
48	12.66	0.13	94.8	1.47
72	12.54	0.11	95.6	0.70
168	12.66	0.11	95.6	0.18

CH_2O 的水溶液呈酸性, 5%的 CH_2O 其pH为4.56, 故在表1中可见, 随着 CH_2O 浓度的增高, 反应液pH值随之下降, 反应速度也减慢。

虽然 CH_2O 浓度越高生成的糖越多, 但从转化率来说, 却是以20% CH_2O 为最高。由此可见, Cannizzaro反应甚于醇醛缩合反应, 消耗了大部分 CH_2O 。

加热下的甲聚糖反应, 从反应液出现淡黄色到变深黄色的时间是十分短暂的, 此时的 CH_2O 已基本消耗, 因此把出现黄

因此, 控制反应的终点, 不能到 CH_2O 全部消耗时才终止, 而是俟糖开始分解时就要立即终止, 这样才能获得最高的糖产率。

从表1可见, 正因为低浓度 CH_2O 反应液的pH值高, 糖易于分解, 所以转化率要低些, 高浓度 CH_2O 的情况刚好相反。

3. 影响产物组分的因素

气相色谱分析结果表明, CH_2O 的浓度是影响产物组分的主要因素, CaO 用量改变则无明显影响。多聚甲醛回流的新鲜甲醛与市售试剂甲醛(AR级)无甚差异。CP级的块状 CaO 及不加搅拌或搅拌不足1小

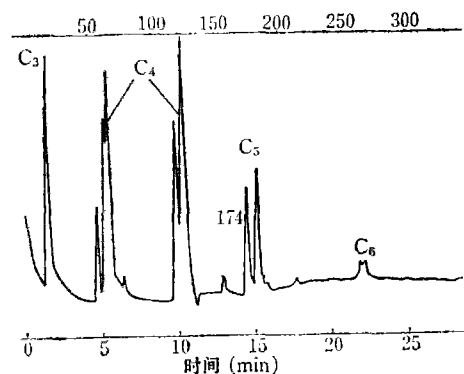


图 3 甲聚糖的气相色谱图 (毛细管柱)

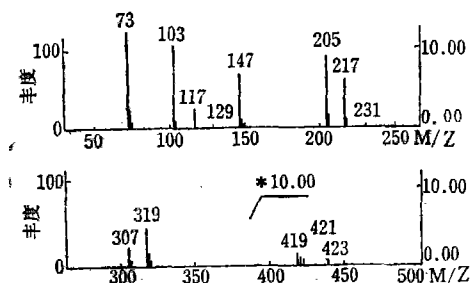


图 4 保留时间为14.5min色谱峰的质谱图

时, 都会使产物组分明显增多。

CH_2O 的浓度高于10%, 反应产物的气相色谱出峰在二十个以上, 类似于通常的5% CH_2O 在60℃以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为催化剂的反应产物。

低浓度 CH_2O (5%) 的常温反应产物组成大为简化, 而且组分分布比较集中。图3是5% CH_2O 和15g CaO 常温反应产物色谱-质谱分析的气相色谱图 (毛细管柱)。这些峰的质谱分析表明, 主要是 C_3 (M-29)、 C_4 (M-29)、 C_5 和 C_6 糖。图4是其扫描174次 (保留时间为14.5min) 峰的质谱图, M/Z 423的峰是 C_5 糖的三甲硅醚衍生物 (M = 438) 的一个裂片峰 (M-15), 即从 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 上打下一个 $-\text{CH}_3$ 。根据这个 C_5 峰的色谱 (填充柱), 保留时间与木糖和阿拉伯糖相近, 用这两种标样糖检查, 木糖峰与此峰迭合并显著增高, 此峰可能是木糖。

致谢: 色-质谱工作由本所龙耀庭同志所做谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Gabel N W, Ponnampuruma C, 1967, Model for Origin of monosaccharides, *Nature*, 216:453
- [2] 蒋挺大, 吴昌贤, 1981, 略谈甲醛聚糖研究的进展, *化学通报*, 5:51
- [3] Shigemasa Y, Fujitani T, Sakazawa C and Matsuura T, 1977, Formose Reactions, Evaluation of Various Factors Affecting the Formose Reaction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50:1527
- [4] Dubois M, Gilles K A, Hamilton J K et al., 1956, Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Anal. Chem.*, 28 (3):350
- [5] 李铁林, 吴昌贤, 蒋挺大等, 1981, 糖和糖醇的气相色谱分析 I. 单糖三甲硅醚衍生物的气相色谱分析, *分析化学*, 9 (3):295
- [6] 藤野清治, 小林纯一, 樋口泉, 1972, アルカリ水溶液レニおける水酸化カルシウムで糖での錯体の生成, *日本化学会志*, 12:2287.

1985年6月7日收到。