

分子蒸馏方法与天然产物的研究

邱明华 (中国科学院昆明植物研究所)

分子蒸馏 (molecular distillation) 这已不是一个新鲜的词汇, 1951年出版的A. I. Vogel著的《A text book of Practical Organic Chemistry》就描述了它的原理, 评介了此方法的用途及优缺点等^[1]。可是作为一种分离纯化的方法, 在天然物研究中虽然应用尚少, 但在某些天然物研究工作中应用了这种分离方法, 确可收到了很好的效果。

所谓分子蒸馏, 即在蒸馏时, 若能减少分子的重凝聚, 让其简单地蒸发, 则在较低的温度下, 就能达到蒸馏的目的, 这就是分子蒸馏。这种方法能纯化具有沸点很高, 加热时不稳定, 易分解甚至产生爆炸等这样一些特点的化合物。分子重凝聚需要分子间的碰撞, 使它们回到液面; 假若能避免分子间碰撞, 分子就可以照直线方向运动, 并使其离开液面。这样在很高的真空度下, 利用贮液器与冷凝器之间的短小途径小于分子的平均自由程, 便可达分子蒸馏的目的。分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ (mean free path) 为:

$$\bar{\lambda} = \frac{KT}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad \text{其中, } K \text{ 为波兹曼 (Boltzman) 常数, } T \text{ 为绝对温度, } d \text{ 为气体分子的直径, } P \text{ 为系统压力。}$$

由此可知, 温度恒定时, 平均自由程 $\bar{\lambda}$ 与压力 P 成反比, 即压力越小, $\bar{\lambda}$ 越大, 分子间碰撞的机会越少。对空气来说, d 取 $3.11 \times 10^{-10} \text{m}$, 则可计算出 $\bar{\lambda}$ 与压力 P 的关系 ($T = 298 \text{K}$) 如表 1。

表 1 空气平均自由程与压力的关系

P (mmHg)	1.0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
$\bar{\lambda}$ (Cm)	0.0056	0.056	0.56	5.6	56

可见, 系统压力在 10^{-3}mmHg 以下时, 分子平均自由程已达 5.6Cm 以上。使冷凝器非常接近于液面, 并使液体热表面与冷凝面温差在 100°C 以上, 则分子可不产生重凝聚而只是蒸发, 即达分子蒸馏的目的。

一个复杂的混合物中, 某一组分 (如第 r 组分) 的蒸出速率 W_r 为 $dr C_r / \bar{\lambda}_r$ ($\text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{克/厘米}^2 \cdot \text{秒}$)。其中 dr 为第 r 组分在给定温度下饱和蒸汽的密度, C_r 是第 r 组分的平均分子速率, $\bar{\lambda}_r$ 为蒸馏分子的平均自由程。由此, Langmuir 得到了蒸馏的热力学速度:

$$\omega_r = dr \sqrt{\frac{1}{2 \pi M_r R T}} = \frac{dr}{\sqrt{2 \pi M_r R T}}$$

其中, W_r 是液体表面每平方厘米每秒内第 r 组分蒸出的重量 (g), M_r 是第 r 组分的分子量, R 是气体常数, T 为绝对温度。

分子蒸馏尽管有了比较完整的理论依据和实验事实, 但很少被用于天然物的研究中。应用它最出色的工作似应首推 Meyer 从借古比天蚕蛾 (*Hyalophora Ceeropia*) 中得到昆虫保幼激素 (Juvenile hormone), 对其粗类脂抽提液进行分子蒸馏^[2]。具体实验是, 将 1 升多的借古比天蚕蛾抽提物置于直径为 5 英寸, 蒸发面积约 300cm^2 的转降膜式分子蒸馏的蒸馏釜中。真空度在 $1 \sim 2 \text{mtorr}$, 热浴温度在 $98 \sim 103^\circ\text{C}$, 每小时滴出 $100 \sim 200 \text{ml}$ 油, 蒸气压力用温差电热表测定。蒸气冷凝的冷阱保持在 -80°C 。下列纪录表最能客观地反映出分子蒸馏在借古比天蚕蛾粗类脂抽提液得到保幼激素的作用。

(下转第 54 页)

表2 日本进口氧化铈情况

国别	1978年度		1979年		1980年		1981年	
	数量(吨)	配分%	数量(吨)	配分%	数量(吨)	配分%	数量(吨)	配分%
中国			90	26.7	224	54.2	514	49.0
玻利维亚			185	54.9	172	41.6	10	1.0
英国			27	8.0	15	3.6	233	22.2
苏联			10	3.0	—	—	290	27.7
比利时			不明		2	0.48	—	—
美国			不明		—	—	1	0.1
合计	159		337		413		1048	

然有人提出用其它材料代替有毒的氧化铈作阻燃剂,但目前铈系列阻燃剂仍占绝对优势。1981年美国用于阻燃剂的氧化铈达18000吨,共生产无机阻燃剂11.8万吨,塑用阻燃剂16万吨,1983年美国共生产氧化铈11000吨,出口850吨,所剩部分远远满足不了阻燃剂生产的要求,估计1984年不低于1983年生产水平。

在美国氧化铈使用大概为:阻燃剂生产用量60%;汽车工业用量20%;搪瓷与玻璃

用量10%;化工原料用量5%;其它用量占5%。

我国阻燃剂工业目前很薄弱,据估计使用量可能在每年3000~4000吨之间,每年用氧化铈200~250吨左右,若与美国相比要把我国氧化铈60%用于阻燃剂的话,则我国年消耗氧化铈将突破万吨。与目前生产量相比,这个缺口是很大的。因此可以说,我国的氧化铈具有光明的前景和广阔的国内外市场。

(上接第52页)

表2 分子蒸馏惜古比天蚕蛾粗类脂抽提液记录

馏分序号	温度(°C)	馏分重量(g)	估计生物活性(干单位/g)	比生物活性(干单位/g)
1	97	31.5	280	8.9
2	100	20.5	100	4.9
3	105	11.2	3	0.3
残余物		910	0.9	0.001

由上表可以看出,活性最强的馏分1只占了粗类脂抽提液的3.2%,活性较强的馏分2、3也仅占5.3%。可见从保幼激素中除去大分子类脂,尤其是要大规模除去,分子蒸馏是最有

效,最强有力的手段。对前两个馏分,再经过碱洗,溶剂提取、层析等手段,分别得到了保幼激素I、II、III(JHI、II、III) 360 μ g, 65 μ g, 185 μ g,并确定了它们的结构。

在天然物研究中,特别在昆虫化学研究中如Meyer等在惜古比天蚕蛾中得到JHI、II、III的事实表明分子蒸馏方法所起的作用是显著的。因此灵活地应用分子蒸馏方法于天然产物研究,无疑是很有价值的。

参 考 文 献

[1] A.I.Vogel: A Textbook of Practical, Organic Chemistry John Wiley and Sons, Newyork, 120 (1951)

[2] A.S.Meyer, etal: Arch of Biochem. and Biophys 137 (1970)