

完全脱乙酰化壳聚糖与 $Zn(II)$ 的配位作用*

王爱勤 周金芳 俞贤达

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘 要 在均相反应条件下,完全脱乙酰化的壳聚糖与 $ZnSO_4$ 进行配位反应.用元素分析、IR、固体 ^{13}C -NMR、UV-vis、TGA 和 X-衍射等表征方法研究了 $Zn(II)$ 与壳聚糖所形成配位聚合物的组成和结构.在 $pH=7$ 时,一个 $Zn(II)$ 与二个壳聚糖重复单元中的氨基和仲羟基进行了配位.

关键词 壳聚糖, $Zn(II)$ 配合物, 结构表征

壳聚糖(CTS)是一种通过 β -1,4-糖苷键相连的线性高分子,由于分子中有氨基、乙酰基和羟基,故它对过渡金属离子和稀土金属具有很强的配位能力^[1,2],且形成的配合物具有模拟酶的功能,因而在催化加氢、高分子催化聚合等方面显示了较好的发展前景^[3].CTS是甲壳素脱除乙酰基的产物,脱乙酰度不同,则对金属离子的配位或吸附能力也不相同^[4].锌是人体所必需的基本元素,我们曾对它与脱乙酰度为80%的CTS的配合作用进行了研究^[5].本文在均相反应条件下,合成了 $Zn(II)$ 与完全脱乙酰化 CTS 的固态配合物,通过元素分析、IR、固体 ^{13}C -NMR、UV-vis、TGA 和 X-衍射对其组成、性质和结构进行了研究.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

CTS:广东南星甲壳素厂产品,用酸碱滴定法^[6]测得脱乙酰度为80.5%; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$:北京化工厂,AR;实验中所用其它试剂皆为分析纯.

1.2 完全脱乙酰 CTS 的制备

称取30g脱乙酰度为80.5%的CTS,加入300mL 50%的氢氧化钠溶液中,在 N_2 保护下,于80℃反应8h,用蒸馏水洗至中性.再重复以上操作两次,用乙醇、丙酮洗涤后干燥得20g脱乙酰度为99.9%的白色粉末状CTS.

1.3 配合物的合成

将完全脱乙酰的CTS溶于1%的甲酸溶液中,在磁力搅拌下加入与CTS等摩尔的硫酸锌溶液.于室温下搅拌3h后,用稀碱调 $pH6.0 \sim 7.0$,

继续反应3h后,用丙酮和乙醇混合溶剂($V/V=1:1$)将产物沉淀出来.用含水乙醇洗涤产物,直到洗液中检不出 SO_4^{2-} ,再用丙酮洗涤后,室温下真空干燥至恒重,保存于干燥器中.

1.4 分析与表征

配合物中C、H、N和S用Vario Elementor元素分析仪(德国)测定,锌以二甲酚橙作指示剂用EDTA络合滴定法测定.Nicolet 10DX型红外光谱仪(美国),KBr压片;UV-240型紫外线外分光光度计(日本),以稀盐酸作溶剂.D/max-RB型X衍射仪(日本);Perkin Elmer TGA-7型热分析仪(美国),升温速度 $10^\circ C \cdot min^{-1}$.Bruker MSL-400型NMR仪(德国),检测频率为100.63Hz,采用4mm内径的样品管,转速为4kHz左右,谱宽为83.33kHz,90°脉宽为4.8MS,弛豫时间为1s,CP接触时间为1ms,累加次数为700~1000.化学位移以固体金刚烷的 ^{13}C 化学位移($\delta=29.5$)为第二参考.

2 结果与讨论

2.1 UV-vis 谱分析

完全脱乙酰化的CTS在201.5nm和295.8nm处显示吸收峰, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 在201.1nm和224.7nm处有吸收峰,而CTS- $Zn(II)$ 除了在201.2nm处显示吸收峰外,还在378.0nm处出现新的吸收峰.CTS和 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 与CTS- $Zn(II)$ 呈现明显不同的UV-vis光谱吸收,表明在CTS- $Zn(II)$ 中, $Zn(II)$ 与CTS间发生了电荷转移,形成了配位键.

2.2 X-衍射分析

CTS 是半刚性高分子,由于脱乙酰度不同,表现出不同的结晶性^[7].由图 1 可见,完全脱乙酰化的 CTS 有非常强的结晶性.但 CTS 经过酸溶沉淀后,由于削弱了分子的有序性,则呈非晶形态^[8].均相配位反应是溶液中进行的,且产物是用溶剂沉淀出来的,故应呈非晶态,然而 CTS 与 $\text{Zn}(\text{II})$ 反应后,仍有一定的结晶性,这说明 $\text{Zn}(\text{II})$ 对 CTS 分子有一定的“交链”作用,即在该反应过程中形成了新键.

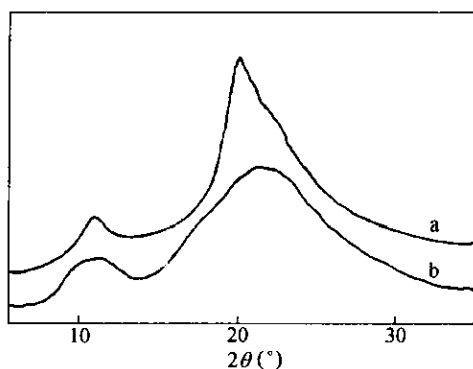


Fig. 1 X-ray of CTS (a) and CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ (b)

2.3 TGA 分析

完全脱乙酰化的 CTS 的分解过程与脱乙酰度为 80% 的热分解过程基本相似,但分解温度不尽相同.由图 2 可见,完全脱乙酰化 CTS 先是从室温开始失去分子中的结晶水,然后于 280~350℃ 出明显的失重现象,这是 CTS 发生熔化并伴随主链断裂的结果.350℃ 以后, TG 曲线表现出缓慢失重,至 660℃ 左右失重趋于完全.而在 pH=7 时形成的 CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ 产物先是从室温开始失去结晶水,而后在 240~320℃ 出现明显失重现象.与 CTS 相比,明显失重温度向前移了 40℃,并且失重区间延长,这可能是因为在反应过程中

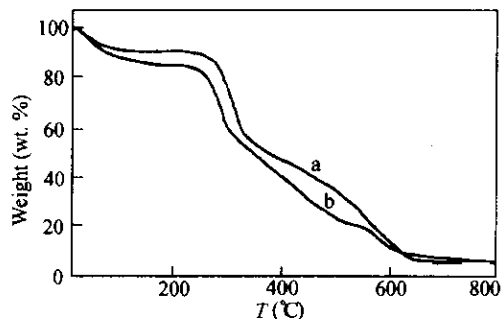


Fig. 2 TGA Cures of CTS (a) and CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ (b)

CTS 溶在酸性介质中,削弱了分子的结晶性所致.当温度升到 500℃ 时, CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ 又显示明显失重段. CTS 与 CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ 显示不同的失重现象,说明其内在本质不同. CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ 的失水率为 13%,从 550℃ 至恒重的残留量为 28.8%,这分别与 $\text{Zn}:\text{CTS}=1:2$ 时形成的配合物的计算值 12.96% 和 29.04% 相一致,这说明 CTS 与 $\text{Zn}(\text{II})$ 形成了固定配比的络合物.

2.4 IR 和固体 ^{13}C -NMR 分析

图 3 中 3430cm^{-1} 是由 $-\text{OH}$ 伸缩振动和 $-\text{NH}$ 伸缩振动耦合而增宽的多重吸收峰,该峰比脱乙酰度 80% 的 CTS 向高频位移了 8cm^{-1} ,说明完全脱乙酰化的 CTS 有更强的结晶性^[9].当与 $\text{Zn}(\text{II})$ 反应后,该峰向低波数扩展,于是 3391cm^{-1} 处显示一相对窄谱带,这说明 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 参与了配位反应.通常结晶度的增加或氢键的形成,伸缩振动向低波数位移,弯曲振动同时向高频位移. CTS 分子中的弯曲振动吸收峰 1597cm^{-1} ,在与 $\text{Zn}(\text{II})$ 反应后向高波数位移至 1620cm^{-1} ,这是 NH_2 参与配位的又一佐证. IR 的这种变化表明 $\text{Zn}(\text{II})$ 与 N 原子间形成了 $\text{N}-\text{Zn}(\text{II})$ 配位键. CTS 分子中表征伯羟基和仲羟基的吸收峰 1038cm^{-1} 和 1093cm^{-1} ,在与 $\text{Zn}(\text{II})$ 反应后,前者几乎没有位移,而后者变为 1062cm^{-1} ,这说明仲羟基参与了配位反应,形成了 $\text{O}-\text{Zn}(\text{II})$ 配位键. CTS 与 $\text{Zn}(\text{II})$ 反应后,在 $1116, 659, 621, 449, 416\text{cm}^{-1}$ 处出现了新吸收峰.这些峰与典型的 SO_4^{2-} 吸收峰有一定的差别^[10],这说明 ZnSO_4 中的 SO_4^{2-} 不是以自然硫酸根离子的形式存在于配合物中.表征 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的弱吸收峰在 CTS 中位于 1151cm^{-1} ,形成 CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ 后则位移至 1147cm^{-1} 处,并变为肩峰,说明 CTS 与 Zn

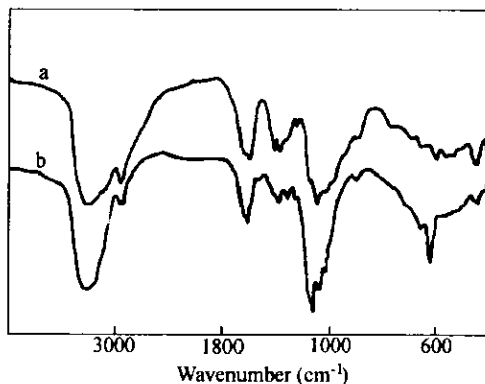


Fig. 3 IR spectra of CTS (a) and CTS- $\text{Zn}(\text{II})$ (b)

(II)反应后牵制了该峰的振动。

CTS在溶液中的¹³C-NMR谱归属已很明确^[11],CTS与ZnSO₄形成配合物后,其固体¹³C-NMR谱如图4所示.由图可见,形成配合物后各碳原子都向高场发生了位移,C₁和C₄较为明显,这可能是Zn(II)与CTS分子中的一NH₂和仲

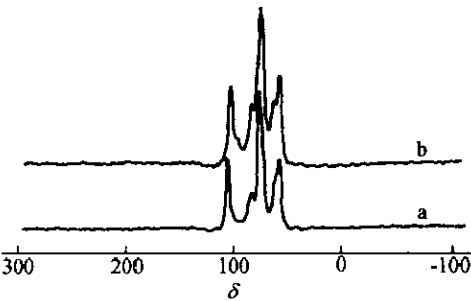


Fig. 4 ¹³C-NMR spectra of CTS (a) and CTS-Zn(II) (b)

—OH形成配合物后,使C₁和C₄的振动受到束缚所致;C₆位移很小,进一步说明伯—OH没有参与配位。

2.5 配合物的组成和性质

不同的反应条件可得到不同构型的CTS金属配合物.在甲酸稀溶液中,不同脱乙酰度的CTS与ZnSO₄反应,在相同条件下可得到不同的配比^[5].由表1可见,在pH=6时,脱乙酰度为80%的CTS与Zn(II)可形成2:1的配合物,但完全脱乙酰化的CTS形成的是3:1的配合物,这可能是因为完全脱乙酰化的CTS结晶性强,因而在酸性溶液中与溶剂的相互作用较强,在pH=7时才能形成2:1的配合物.CTS-Zn(II)配合物难溶于水及常见的有机溶剂乙醇、丙酮中,但在极性溶剂THF、DMF和DMSO中可部分溶解.微溶于稀甲酸和乙酸溶液中,但可完全溶在稀盐酸中。

Table 1 Compositions of CTS and CTS-Zn(II)

Samples	CTS	pH	C%	H%	N%	S%	M%
Zn(CTS) ₂ ·SO ₄ ·7H ₂ O	80	6	24.97(24.52)	6.17(5.91)	4.57(4.47)	6.24(5.17)	10.40(10.44)
Zn(CTS) ₃ ·SO ₄ ·7H ₂ O	100	6	27.90(28.03)	5.96(6.14)	5.37(5.45)	4.45(4.15)	8.21(8.49)
Zn(CTS) ₂ ·SO ₄ ·4H ₂ O	100	7	25.79(25.92)	5.45(5.43)	5.06(5.04)	5.65(5.76)	11.52(11.77)

纵观以上分析和讨论,Zn(II)与完全脱乙酰化的CTS,在pH=7时形成了1:2的配合物.有关CTS与过渡金属离子形成的配合物已提出了许多可能结构^[12].由于CTS是反平行排列的线

性高分子,因此,在本反应条件下Zn(II)与CTS配比为1:2的配合物是一个Zn(II)与二个CTS重复元中的一NH₂和仲—OH参与配位形成的.其可能的结构如图5所示。

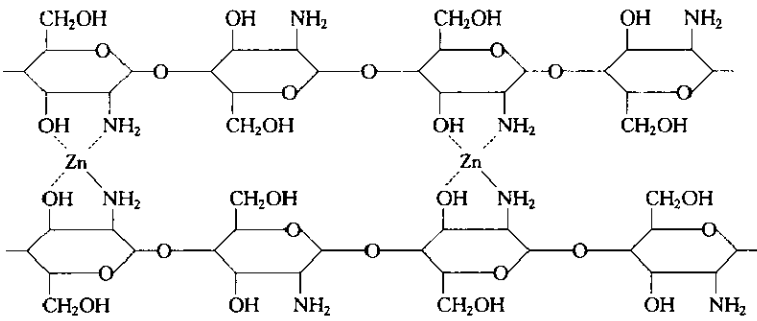


Fig. 5 Structure of CTS-Zn(II) complex

锌是人体所必需的基本元素,有关不同构型的 CTS-Zn(II)配合物的生物医学功能正在评价之中。

REFERENCES

- 1 Katsutoshi I, Yoshinari B, Kazuharu Y. Chem Lett, 1988, 1281 ~ 1285
- 2 Zeng Xianbiao, Zhang Yifeng, Shen Zhiquan. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35: 2177 ~ 2183
- 3 Jiang Tingda(蒋挺大). Chemistry(化学通报), 1996, (1): 22 ~ 26
- 4 Hayes E R. In: Muzzarelli R A A, Pariser F Eds. Proceeding 1st international conference on chitin/chitosan(1977), 1978. 386 ~ 387
- 5 Wang Aiqin(王爱勤), Li Hongqi(李洪启), Yu Xianda(俞贤达). Applied Chem(应用化学), 1998, (6): 77 ~ 79
- 6 Lin Ruixun(林瑞询), Jiang Suhong(蒋苏洪), Zhang Mushan(张慕珊). Chemistry(化学通报), 1992, (3): 29 ~ 32
- 7 Mo Xiumei(莫秀梅), Zhou Hanxin(周涵新), Sun Tong(孙桐). Functional Polym. (功能高分子学报), 1993, 6(2): 117 ~ 121
- 8 Wang Aiqin(王爱勤), Yu Xianda(俞贤达). Fine Chemical(精细化工), 1998, (6): 37 ~ 39
- 9 Mima S, Miya M, Iwamoto R. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 1909 ~ 1914
- 10 Ferraro J R, Walker W R. Inorg Chem 1965, 4(10): 1382 ~ 1389
- 11 Domard A, Gey C. Int J Biol Macromol, 1987, 6(2): 117 ~ 120
- 12 Ogawa K, Oka K. Chem Mater, 1993, 5: 726 ~ 729

COORDINATION OF FULLY DEACETYLATED CHITOSAN WITH $\text{Zn}(\text{II})$ IONS

WANG Aiqin, ZHOU Jinfang, YU Xianda

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000)

Abstract The coordination of a fully deacetylated chitosan with zinc ion was studied in the homogeneous reaction condition. The composition and structure of chitosan- $\text{Zn}(\text{II})$ complex were investigated by elemental analysis, infrared and UV-visible spectrometry solid state ^{13}C -NMR, thermogravimetric analysis and X-ray diffraction. The results of elemental analysis show that the ratio of glucosamine repeat unit to $\text{Zn}(\text{II})$ was 2:1 with the complex formation in a pH=7 solution. The absorption at 3420cm^{-1} due to O—H and N—H stretching shifted to 3391cm^{-1} ; the absorptions at 1597cm^{-1} due to N—H stretching and at 1093cm^{-1} due to secondary alcohol —OH stretching shifted to 1620cm^{-1} and 1062cm^{-1} , respectively. But the absorption at 1038cm^{-1} due to primary alcohol —OH did not shift supporting that both the amino and secondary hydroxyl groups of chitosan molecules are coordinated to $\text{Zn}(\text{II})$. Comparing the ^{13}C -NMR spectra of chitosan and chitosan- $\text{Zn}(\text{II})$ complex, the shifts of the key bands showed that $\text{Zn}(\text{II})$ is coordinated to the — NH_2 and secondary alcohol —OH of chitosan molecules. Marked difference of the characteristic peaks of both chitosan and chitosan- $\text{Zn}(\text{II})$ complex was not observed in the x-ray diffraction pattern, indicating that the extended 2-fold helical conformation of the chitosan molecule is retained even after the complexation. Final decomposed product of the complex is sulfate zinc, and the residue percentage is 28.8% and is correspond to the calculated value of 29.0%, accordign to the composition of elemental analysis of chitosan- $\text{Zn}(\text{II})$ complex. The structure of the complex seems to correspond to $\text{Zn}(\text{chitosan})_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at pH=7. The complex is insoluble in water, acetone and ethanol, partly soluble in dilute formic acid solution, DMF and DMSO, completely soluble in dilute hydrochloric acid solution.

Key words Chitosan, $\text{Zn}(\text{II})$ complex, Infrared spectrum, Structure