

甲壳胺与 Cu(II)配合物的合成与表征*

王爱勤 邵士俊 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 在均相条件下,通过甲壳胺(CTS)与 CuSO_4 反应合成了甲壳胺-Cu(II)配合物,并用元素分析、IR、X-衍射和 TGA 对 Cu(II)与甲壳胺形成的配合物进行了结构表征.不同 pH 值下形成的配合物有不同的构型.在 $\text{pH}=7$ 时配合物是由 1 个 Cu(II)与 1 个甲壳胺单元中 C_2 和 C_3 位上的一 NH_2 和一 OH 进行配合并通过羟基形成了桥式配位结构.

关键词 甲壳胺,甲壳胺-Cu(II)配合物,结构表征

高分子配位体与金属离子的络合特性,可以用来分离、提纯物质,萃取回收贵金属,也可以用来制备具有特殊性能的高分子材料,更重要的是—些高聚物配位体具有模拟酶的功能.因此,国内外都十重视高分子配聚物的研究工作.甲壳胺(CTS)是一种特殊的天然高分子[β -D-(1 $\rightarrow$ 4)N-乙酰-2-氨基-2-脱氧葡萄糖],它对过渡金属离子和贵金属离子以及稀土元素具有较好的络合能力,因而在催化加氢和高分子催化聚合等方面已显示了颇具特色的应用前景^[1~4].目前 CTS 与 Cu(II)配合物的文献报道较多^[4~8],但多偏重于应用,同时有关 Cu(II)与 CTS 配合物的组成尚鲜见文献报道.本文在均相反应条件下合成了 Cu(II)与 CTS 的固态配合物,通过元素分析、IR、X-衍射和 TGA 对其组成和结构进行了分析和表征.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

CTS 为广东南星甲壳素厂产品,脱乙酰度 80.5%; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为北京化工厂产品,AR;实验中所用其它试剂皆为分析纯.

1.2 完全脱乙酰化 CTS 的制备

称取 30g 脱乙酰度为 80.5% 的 CTS 加入 300mL 50% 氢氧化钠溶液中,在 N_2 保护下,于 80°C 反应 8h 后,用蒸馏水洗至中性,再重复以上操作二次,用丙酮洗涤、干燥后得 20gCTS,用酸碱滴定法测得脱乙酰度为 99.9%.

1.3 配合物的合成

将完全脱乙酰化的 CTS 溶于 1% 的甲酸溶液中,在磁力搅拌下,加入 1.25 倍 CTS 摩尔的 CuSO_4 溶液,室温下反应 3h 后,用稀碱调 pH 值至 5~7,继续反应 3h 后,用乙醇丙酮混合溶剂沉淀、过滤,用含水乙醇洗至无 Cu(II)检出,再依次用乙醇和丙酮洗涤后,室温下真空干燥至恒重,保存于干燥器中备用.

1.4 配合物的组成与结构表征

配合物中铜离子的含量用 EDTA 络合滴定法测定.用 Vario Elementor 元素分析仪测定 C、H、N 和 S,用 Nicolet FT-IR 10DX 红外光谱仪(KBr 压片),D/max-RB 型 X-衍射仪和 Pkin Elmer TGA-7 热重分析仪(升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)对其配合物的组成和结构进行分析表征.

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

CTS 与 Cu(II)离子在不同反应条件下有不同的构型^[8,9].将 CTS 溶于稀甲酸溶液中,在均相条件下与 Cu(II)反应,其不同 pH 值下形成的配合物的组成如表 1 所示.CTS 溶于稀甲酸后,其 C_2 位上的氨基被质子化,因而对金属离子的配位能力较弱.随着 pH 值的提高,当达到 5.0 时,CTS 与 Cu(II)形成了配比为 8:3 的配合物,而达到 6.0 时形成了配比为 4:3 的配合物,当 pH 值达到 7.0 时形成的配合物为 1:1,这说明不同 pH 值条件下形成的配合物构型不同.配合物不溶于水和普通有机溶剂中,可部分溶于甲酸中,完全溶于稀盐酸溶液中.

Table 1 Elemental analysis of CTS and CTS-Cu(II) complexes in different pH values(%)^a

Complexes	pH	C	H	N	S	M
CTS		43.47(43.25)	6.92(7.03)	8.54(8.41)		
[Cu ₆ H ₋₇₂ (OH) ₆ (CTS) ₁₆]·6SO ₄ ·72H ₂ O (I)	5	23.38(23.51)	5.12(5.91)	4.60(4.57)	3.78(3.92)	7.98(7.78)
[Cu ₁₂ H ₋₃₂ (OH) ₁₆ (CTS) ₁₆]·5SO ₄ ·56H ₂ O (II)	6	22.74(22.73)	4.72(5.40)	4.29(4.42)	3.23(3.16)	15.61(15.05)
[Cu ₁₆ H ₋₃₂ (OH) ₁₆ (CTS) ₁₆]·6SO ₄ ·48H ₂ O (III)	7	23.21(23.56)	5.13(5.27)	4.52(4.58)	3.87(3.93)	20.52(20.79)

^a The calculated values are given in parentheses

2.2 配合物的红外光谱

表 2 列出了 CTS 及其不同 pH 条件下形成的红外光谱主要吸收峰的频率及其归属. CTS 已完全脱除乙酰基, 故 1645cm⁻¹ 吸收峰可归属为吸附水的吸收峰, 高于 1630cm⁻¹ 可能是因为分子中的氢键所致. CTS 中位于 3429cm⁻¹ 处的宽吸收峰, 形成配合物后, 随着 pH 值的增加, 吸收峰明显变窄, 并出现新吸收峰. pH=5 时出现了中等强度的一NH₃⁺ 吸收峰, 到 pH=6 时已变得很弱, 至 pH=7 时该吸收峰消失. 在红外光谱图中, CTS 与 Cu(II) 形成配合物后, 随着 pH 值的增大, SO₄²⁻ 的吸收峰也随之向高频位移. 1105 和 613cm⁻¹ 是 SO₄²⁻ 自由离子的吸收峰^[10,11], 而同时在 450cm⁻¹ 出现新吸收峰, 可归属为 SO₄²⁻ 的单齿配位吸收峰^[11]. 因此, 在 pH=5 时, 是 6 个 Cu(II) 与 16CTS 重复单元的一NH₂ 和 仲—OH 形成配合

物, SO₄²⁻ 以单齿配位形式存在于配合物中; pH=6 时, SO₄²⁻ 则是以自由离子存在于配合物中; pH=7 时 SO₄²⁻ 移向高频 1120cm⁻¹, 与自由 SO₄²⁻ 差别较大, SO₄²⁻ 可能是以离子对的形式存在于配合物中. CTS 中位于 1093cm⁻¹ 的吸收峰, 形成配合物后在 pH=5 时, 位移至 1057cm⁻¹, 随着 pH 升高, 又向高频位移, 且吸收峰变强, 该吸收峰可归属为 CTS 中的仲羟基与 Cu(II) 配位后 Cu—OH 的弯曲振动吸收. 在 pH=6 和 pH=7 时, 位于 532、555cm⁻¹ 和 511、551cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰, 其中 510、550cm⁻¹ 归属为羟桥 Cu—OH 的非对称和对称振动吸收^[10,12], 这说明随着 pH 值升高, —OH 参与了反应, 当 pH=7 时形成了桥式羟基配位化合物. 位于 CTS 中 1423cm⁻¹ 的 δ_{OH} 吸收峰在 CTS-Cu(II) 配合物中呈现一弱的肩峰, 这为配体氧参与配位又提供了佐证.

2.3 配合物的热分析

表 3 列出了 CTS 及其不同 pH 值下的热分析结果. CTS 有三段失重现象. 第一段是从室温开始至 150℃ 左右, 失去分子中的吸附水; 第二段是从 260~400℃, 出现明显失重现象, 它主要是分子主链发生断裂所致; 第三段是从 400~660℃ 表现出缓慢失重现象, 它是 CTS 分解所致. 而 CTS 与 Cu(II) 形成配合物后, 则表现为四段失重行为, 且随着 pH 值的升高, 第二步和第三步最大失重温度逐步前移, 第四步逐步后移, 第四步失重现象可能为配合物中配位键断裂所致. 配合物的最终分解产物为硫酸铜.

Table 2 IR spectra of the CTS and complexes (cm⁻¹)

CTS	pH=5	pH=6	pH=7	
3429.7s	3433.5s	3391.1s	3398.8vs	γ(OH) + γ(NH)
-	3258.0sh	3232.9sh	3244.5sh	γ(NH)
1645.4w	1637.7s	1630.0sh	1630.0sh	δ(HOH)
1597.2s	1597.2s	1597.2s	1603.0s	δ(NH)
-	1535.4m	1531.6vw	-	γ _s (NH ₃ ⁺)
1423.6m	1427.4sh	1413.9sh	1417.8sh	δ(OH) + γ(CH)
1329.0vw	1315.5w	1319.4	1315.5w	γ(CN)
1151.6w	1151.6vw	1157.4sh	1147.7sh	δ(C—O—C)
-	1105.3s	1107.2vs	1120.7vs	γ(SO)
1093.7s	1057.1m	1062.8s	1068.6vs	γ _{as} (CO) + γ(Cu—O)
1028.1w	1028.1sh	1028.1sh	1022.3sh	
	609.55m	619.19s	623.05s	δ(OSO)
-	-	555.54vw	551.68m	γ(Cu—O)
-	-	532.39w	511.17m	
-	466.87w	462.95w	482.24sh	γ(Cu—O)
-	447.52w	439.80w	443.66w	σ(OSO)
407.01m	405.08w	412.80w	416.65w	

Table 3 Thermal decomposition data of CTS and complexes

Samples	Loss water temperature(℃)	Biggest loss weight temperature(℃)	
CTS	70	289	500
I	45	234	425 636
II	47	230	412 667
III	41	220	393 668

2.4 配合物的 X-衍射分析

图 1 分别给出了 CTS 及其不同 pH 值下形成的配合物的 X-衍射图. 由图可见, 在 pH=5 时形成的配合物与 CTS 有相近的 X-衍射特征峰, 只是形成配合物后呈现更多的无定形状态. 但 pH=6 和 7 时却出现了多重峰. 它们具有相同的衍射峰是 12.6、25.6、33.1 和 34.2°, 但其峰的强度不尽相同. 而 pH=6 时还出现了 13.8、22.7、26.6、27.9、29.1、29.7 和 30.6° 多重峰, 这些峰与 Cu(II) 的多羟基化合物的衍射峰非常相似^[13], 这更进一步说明 CTS 与 Cu(II) 在不同 pH 值下形成的配合物其构型不尽相同.

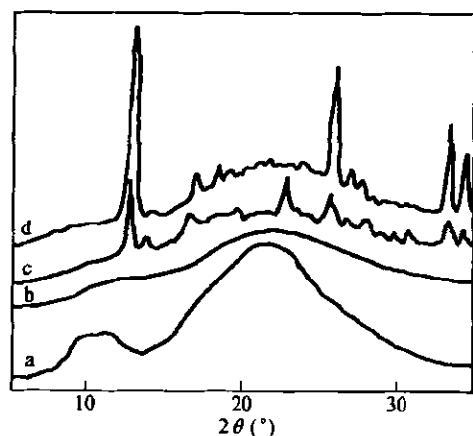


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of chitosan (a), chitosan-Cu complex (b), CTS-Cu(II) (pH=6) (c) and CTS-Cu(II) (pH=7) (d)

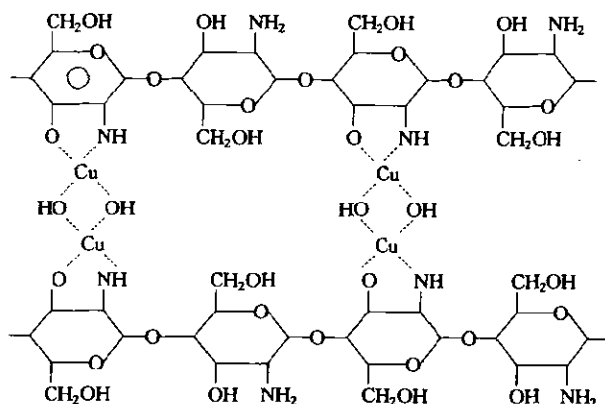


Fig. 2 Structure of chitosan-Cu(II) complex at pH=7

有关 CTS 与 Cu(II) 的配位作用采用不同的制备方法和表征手段, 得到了不同的配位结构^[4,6,14]. Domard 通过圆二色谱研究认为 CTS 分子中的一NH₂ 和仲羟基及其两个—OH 与 Cu(II) 形成配合物^[6], 而 Schlick 通过 ESR 研究认为 CTS 分子中的四个 N 参与 Cu(II) 的配位^[14]. 本文在均相反应条件下, 首先是将 CTS 溶解在甲酸稀溶液中, 然后 CuSO₄ 与之反应, 此时反应主要发生在—NH₂ 上; 随着 pH 值升高, CTS 分子中的仲羟基参与配位, 至 pH=5 时, 稀碱中的一个—OH 也参与了配位; pH=6 时, 稀碱中的两个—OH 参与了配位; pH=7 时, 两个—OH 转变为 1:1 桥羟结构. 由于 Cu(II) 与配位体形成络合物时, 采取 dsp² 杂化, 形成平面正方形构型. 因此, 综观以上分析讨论, 在 pH=7 时, CTS 与 Cu(II) 形成的配合物, 其可能的结构如图 2 所示.

REFERENCES

- 1 Wang Xinxin, Huang Meiyu. Makromol Chem Symp, 1992, 59: 113~118
- 2 Kimura K, Inaki Y. J Macromol Sci Chem, 1996, A10(7): 1223~1228
- 3 Zeng Xianbiso, Zhang Yifeng, Shen Zhiquan. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35: 2177~2184
- 4 Guan Huaimin(关怀民). J Fujian Teachers University(福建师范大学学报), 1996, 12(1): 75~80
- 5 Blodek K H, Kufelnicki A. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 645~652
- 6 Domard A. Int J Biol. Macromol, 1987, 9(2): 98~104
- 7 Focher B, Massoli A. Makromol Chem, 1986, 187: 2609~2620
- 8 Omsoyen E, Skaugrud O. J Chem Technol Biotechnol, 1990, 49(4): 395~400
- 9 Jiang Tingda(蒋挺大). Chemistry(化学通报), 1996, (11): 22~30
- 10 Ferraro J R, Walker W R. Inorg Chem, 1965, 4(10): 1382~1387
- 11 Nakamoto K, Fujita J, Tanaka S. J Am Chem Soc, 1957, 79: 4904~4908
- 12 Inskeep R G, Benson M. J Inorg Nucl Chem, 1964, 26: 21~25
- 13 Pierrot S. Bull Soc France Mineral Crist, 1958, R₁: 257~260
- 14 Senlick S. Macromol, 1986, 19: 192~195

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN-Cu(II) COMPLEXES

WANG Aiqin, SHAO Shijun, ZHOU Jinfang, YU Xianda

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

Abstract The complex formation between Cu(II) and chitosan was studied in aqueous solution at different pH values. The composition and structure of chitosan-Cu(II) complexes were characterized by elemental analysis, infrared spectra, thermograms and X-ray diffraction. The ratios of glucosamine residue of chitosan molecule to Cu(II) are 8:3, 4:3 and 1:1 at pH = 5, 6 and 7, respectively. The results of IR spectra indicated that the —NH_2 and —OH of the secondary alcohol of chitosan molecules are coordinated to Cu(II). New peaks at 555, 532 and 551, 511 cm^{-1} appear in the chitosan-Cu(II) complexes at pH = 6 and 7, respectively. The absorption at 550 cm^{-1} is suggested to be the asymmetric Cu-O vibration and absorption at 511 cm^{-1} could be related to hydroxy-bridged compounds. The marked difference of X-ray diffraction patterns between the chitosan and its complexes indicated that the coordination of chitosan to Cu(II) could be correlated with the conformation change of chitosan molecules at pH = 6 and 7. Chitosan has three steps in the thermal weight loss process, but the complexes have four steps. Considering chitosan being a linear truck polysaccharide of anti-appeal arrangement, together with its other physical properties, such as solubility and crystallinity, it can be concluded that the complexes of chitosan with Cu(II) in the dilute formic acid solution of pH = 7 have the hydroxy-bridged structure.

Key words Chitosan, Chitosan-Cu(II) complex, Structure characteristic