

甲壳素/壳聚糖的配位化学和配合物应用的研究进展

胡道道 史启祯* 唐宗薰

(西北大学化学系, 西安 710069)

房喻

(陕西师范大学化学系, 西安 710062)

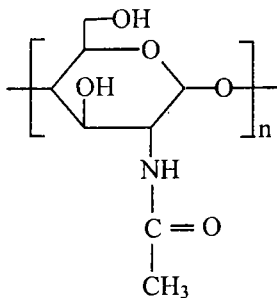
本文对近二十年来有关甲壳素/壳聚糖及其衍生物与过渡金属、碱金属、稀土和贵金属配位化学研究以及有关配合物在催化、生物与医学、湿法冶金、纺织、色谱分离等方面的应用进展作了简要综述。

关键词: 壳聚糖 甲壳素 配位化学

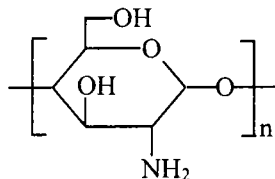
分类号: O636.1 O614

0 引言

甲壳素又称甲壳质、几丁质、壳蛋白、蟹壳素, 是一种天然线性多糖。广泛存在于低等动物、特别是节肢动物的外壳以及低等动物的细胞壁中。甲壳素学名为(1→4)-2-乙酰胺-2-脱氧-D-葡聚糖。壳聚糖为甲壳素的脱乙酰化产物, 学名叫(1→4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡聚糖。它们的结构式分别见1和2:



1 甲壳素
(Chitin)



2 壳聚糖
(Chitosan)

1884年分离出甲壳素, 却因其在无机和有机溶剂中的难溶性而长期被冷落。壳聚糖的合成是甲壳素发展史上的一个里程碑, 这个由甲壳素脱乙酰化得到的产物不但水溶性大大改善, 化学性质也活泼得多。1970~1980年代, 该领域的研究得到长足发展, 涉及甲壳素/壳聚糖

收稿日期: 1999-09-03。收修改稿日期: 1999-12-10。

陕西省自然科学基金(No. 98H02), 南京大学配位化学国家重点实验室基金资助课题。

* 通讯联系人。

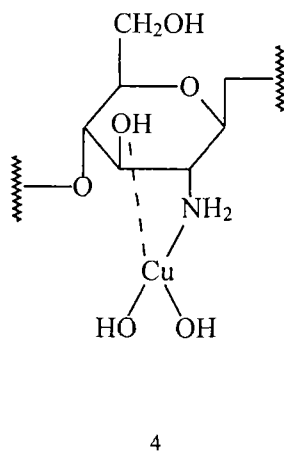
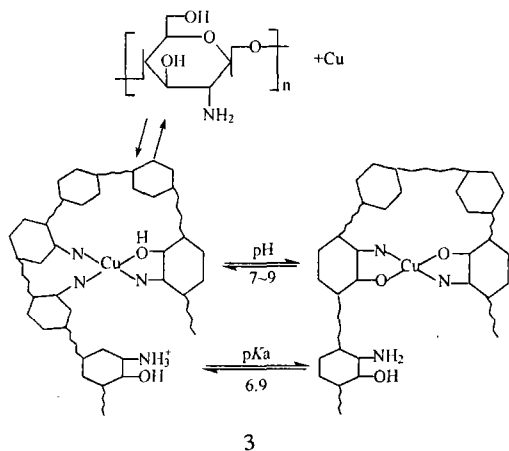
第一作者: 胡道道, 男, 37岁, 博士研究生; 研究方向: 生物无机化学。

的应用已特别广泛^[1,2]。由于甲壳素和壳聚糖分子中存在着能与金属离子配位的羟基、酰氨基或氨基,很自然成为与金属离子配位的研究对象。它们独特的物理、化学性质及生物活性尤其引起配位化学家的兴趣,从而开辟了甲壳素/壳聚糖配位化学的新领域。

1 配位化学研究

1.1 甲壳素和壳聚糖的配位化学

甲壳素/壳聚糖分子通过羟基(OH)、酰氨基(NHCOCH₃)或氨基(NH₂)与金属离子配位。与单体氨基葡萄糖相似,甲壳素/壳聚糖分子中的氨基和羟基与金属离子的配位也受溶液酸度的影响,溶液 pH 值对其配位化学行为有重要作用。这些配位基团所处的化学环境与单体中不同,从而导致配位化学行为的特殊性。文献^[3]报道壳聚糖中的 NH₃⁺(质子化氨基)在水中的 pK_a 值为 6.2,而 D-氨基葡萄糖则为 7.8。这一差异被归因于壳聚糖分子中 NH₃⁺间的强静电作用。D-氨基葡萄糖与 Cu²⁺的表观结合常数为 1 × 10⁴,而壳聚糖与 Cu²⁺在 pH 值小于 5 的条件下无显著结合,仅在 pH = 5.1 附近才有强结合。Inaki^[4]提出了不同 pH 条件下壳聚糖与 Cu²⁺配位形成的结构见 3。Domard^[5]用 CD 法研究了完全脱乙酰化壳聚糖与 Cu²⁺的相互作用。研究涉及高 pH 条件下高分子的聚集现象、电位特征、反应模式以及动力学过程,提出了相应配合物的结构(4):



考虑到大分子的特点, Park 等^[6]用分光光度法和粘度法研究了金属离子与壳聚糖在水溶液中的相互作用。结果表明: pH = 5.1 附近,壳聚糖与 Cu²⁺的键合是协同的,采取分子内和分子间络合且均依赖于配体和 Cu²⁺浓度。壳聚糖与 Ni²⁺的键合也有类似现象。同时指出,金属氢氧化物在壳聚糖微孔中沉淀聚集作用而产生的对金属离子的高吸附能力,胜过金属离子在壳聚糖氨基上的配位作用。不同金属离子与壳聚糖的相互作用不尽相同。Kondo 等^[7]报道了 Cu²⁺和 Co²⁺与壳聚糖有很强的结合力,而 Cr³⁺和 Zn²⁺的结合力较弱,Pb²⁺的作用则更弱。Co²⁺与壳聚糖的配位能力随 pH 值升高而增大,而 Cd²⁺、Ni²⁺和 Zn²⁺却有所下降。Micera 等^[8]用 ESR 和电子吸收光谱在不同 pH 条件下研究了壳聚糖与 CuX₂(X = Cl⁻, OAc⁻, NO₃⁻, 0.5SO₄²⁻)及 VOSO₄ 在水溶液中的相互作用。Lopez de Alba 等^[9]用分光光度法得到了 Cu²⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺与壳聚糖作用的表观形成常数和 pH 电位滴定结果。

大分子对金属离子的吸附作用是壳聚糖配位化学的另一特点。Peniche-Covas 等^[10]对 Ag⁺与壳聚糖之间键合行为的研究表明,并非全部壳聚糖参与配位反应,只有 52% 的 Ag⁺形成真

正的配合物,其余以吸附形式存在。Guibal 等指出^[11],铈酰离子与甲壳素/壳聚糖的作用中同时存在配位作用和吸附作用。Onsoeyen 等^[12]认为:金属离子与壳聚糖的相互作用可能同时受制于吸附、离子交换和配位等多种因素。氨基和酰胺基沿高分子链的分布对研究壳聚糖与金属离子的相互作用至关重要,有效表征壳聚糖仍显得很有意义。

壳聚糖的多晶现象影响其配位化学行为。Saito 等^[13]利用高分辨固态 ^{13}C -NMR 及 X 射线衍射分析确认了三种不同来源的壳聚糖多晶,观察到晶胞中的两个非等价的壳聚糖链在与金属离子配位时因脱水作用而发生移动,并对构象特征作了讨论。Bodek 等^[14]报道了脱乙酰度为 0.87 的微晶壳聚糖对 Co^{2+} 和 Zn^{2+} 的配位作用,并利用计算机平衡模拟程序 SUPERQUAD 给出了 Co-微晶壳聚糖和 Zn-微晶壳聚糖的物种分布图及相应的平衡常数。该项研究指出 Co^{2+} 与壳聚糖的羟基和氨基配位,而 Zn^{2+} 只与氨基配位。Nieto 等^[15,16]以壳聚糖粉末与 FeCl_3 水溶液 ($c = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 30°C 下反应 24 h,通过红外、远红外、DTA、DSC、质谱和穆斯堡尔谱等手段对产物进行了表征。

1.2 壳聚糖衍生物的配位化学

为了改善壳聚糖与金属离子的配位能力,人们合成了多种衍生物并对其配位化学行为进行了研究。对羧甲基壳聚糖的研究表明,不同位置的羧甲基化衍生物与金属离子的配位作用不同。Delben 等^[17]利用电位法、量热法、膨胀法和圆二色谱法进行的研究表明,N-羧甲基壳聚糖与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的键合能力强于壳聚糖本身,前者的键合作用主要发生在脱溶剂化离子与羧基之间。N-羧甲基壳聚糖与 Ca^{2+} 不发生配位作用^[17],与其他二价金属离子的亲合顺序为 $\text{Cu} > \text{Cd} \gg \text{Pb}, \text{Ni} > \text{Co}$ 。文献报道较多的是第 6 位 C 原子上的羧甲基化衍生物。6-O-羧甲基甲壳素与 Ca^{2+} 形成稳定的配合物^[18],这种作用在酸性介质中受到限制。Scatchard 曲线的线性特征表明,每个结合位点对 Ca^{2+} 的键合是各自孤立的。3,6-O-羧甲基甲壳素的 Scatchard 曲线为负相关,表明与 Ca^{2+} 键合的位点间存在弱相互作用。这意味着 6-O-羧甲基甲壳素与 Ca^{2+} 的配合物比 3,6-O-羧甲基甲壳素的配合物稳定,表明 6-O-羧甲基甲壳素与 Ca^{2+} 的键合作用不能忽视第 3 位 C 原子上 OH 基的贡献。Matsumoto 等^[19]利用动力学粘弹性、小角度 X 射线散射 (SAXS) 及 NMR 研究了水溶液体系中羧甲基甲壳素与碱金属离子形成的配合物的结构及分子流动性。研究指出,配位作用是发生在分子内而不是分子间,在羧基和邻近 OH 间形成一钳式结构。配合物的形成使羧甲基甲壳素主链的分子流动性受到限制。这种限制与碱金属离子的种类无关,仅与键合金属离子的多少有关。在第 6 位 C 原子上的羧甲基化衍生物不仅改善了与碱金属离子的配位能力,而且也增强了与过渡金属离子的配位能力。其结果是配位作用可发生在较宽的 pH 区间,如在低 pH 条件下, Cu^{2+} 可与羧基成键,在较高的 pH 条件下则形成 $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_2$ 键。与 Mn^{2+} 的结合能力也很强^[20~22]。

Chiessi 等^[23~25]连续报道了另一类壳聚糖衍生物的配位化学研究结果。他们在壳聚糖氨基上引入脱氧乳糖醇、戊二酸或丙酸,运用平衡透析、微量热法、ESR、CD 和 SCE 等实验技术,综合有关控制 Cu 配合物形成的立体限制因素,将铜离子与大分子配体的相互作用能表达为一系列成对附加能项之和,利用这些成对附加能和一新的依赖距离的介电常数通过能量最小化,去解决被认为是控制溶液中金属离子与大分子相互作用的静电效应,从而完成了铜离子结合位点的分子模拟研究。

为了改善壳聚糖对碱土金属离子的配位能力,Nishi 等^[26]系统研究了高度磷酸化甲壳素在己二酰氯化物的甲磺酸溶液中的交联反应产物与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、

Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的相互作用。与壳聚糖和甲壳素相比,这类衍生物对碱金属和 Mn^{2+} 具有较强的结合力,而除 Mn^{2+} 之外的其他过渡金属离子与壳聚糖的结合力更强些。对 Ca^{2+} 的吸附能力随 pH 值的增高而增大,这在很大程度上归因于磷酸根的作用。

近期的研究发现:在壳聚糖 N 原子上引入吡啶甲基所得的衍生物^[27]在低 pH 条件下对 Cu^{2+} 的选择性高于 Fe^{3+} 。Lasko 等^[28]在壳聚糖分子中引入含 S 和含 N 的化合物以提高与金属离子的结合力。壳聚糖经巯基丁二酸、硫杂环丙烷、吡哆醛、琥珀酰胺修饰可以得到相关的衍生物,这些衍生物与某些具有代表性的金属离子如 Cu^{2+} (壳聚糖对其具有强的亲合力)、 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} (有毒金属离子)、 Fe^{2+} (自然界含量丰富,且对其他金属离子的结合有干扰)等均发生配位作用。巯基丁二酸壳聚糖衍生物对 Cd^{2+} 的结合能力比壳聚糖大 2 倍,对 Pb^{2+} 的结合能力比壳聚糖大 5 倍;硫杂环丙烷壳聚糖衍生物对 Pb^{2+} 的结合能力比壳聚糖大 3 倍;吡哆醛壳聚糖衍生物对 Cu^{2+} 的结合能力比壳聚糖大 30%,结合 Pb^{2+} 的能力大 2 倍。尽管琥珀酰胺壳聚糖衍生物对金属离子的结合能力与壳聚糖相当,但它在低 pH 条件下溶解度较低。

对甲壳素和壳聚糖与紫色偶氮染料 ($\text{Na}, 4\text{-OH-3-[2-OH-1- 萘基偶氮]} \text{苯磺酸盐}$) 键合作用的研究表明,不同金属离子的存在造成不同的影响。 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的影响不大, Co^{2+} 可加强其键合作用,而 Ni^{2+} 则有抑制作用。在 pH 为 5 的缓冲溶液中,加入 Co^{2+} 可大大加强壳聚糖对这种偶氮染料的摄取^[29]。

2 配合物的应用研究

由于甲壳素/壳聚糖的高分子效应、生物相溶性以及与金属离子良好的配位能力,使甲壳素/壳聚糖及其衍生物的配合物应用研究特别广泛。这里在总结 20 多年文献的基础上将其概括为如下几个方面。

2.1 在催化方面的应用

近年来,高分子金属配合物因其较高的催化活性和选择性而受到关注^[30]。壳聚糖是一种特效的天然高分子化合物,而且对金属离子有极好的螯合能力,自然就成为高分子金属催化剂研究的对象。壳聚糖配合物大多对氧化还原反应具有催化活性,有关的研究进展已有报道^[31]。

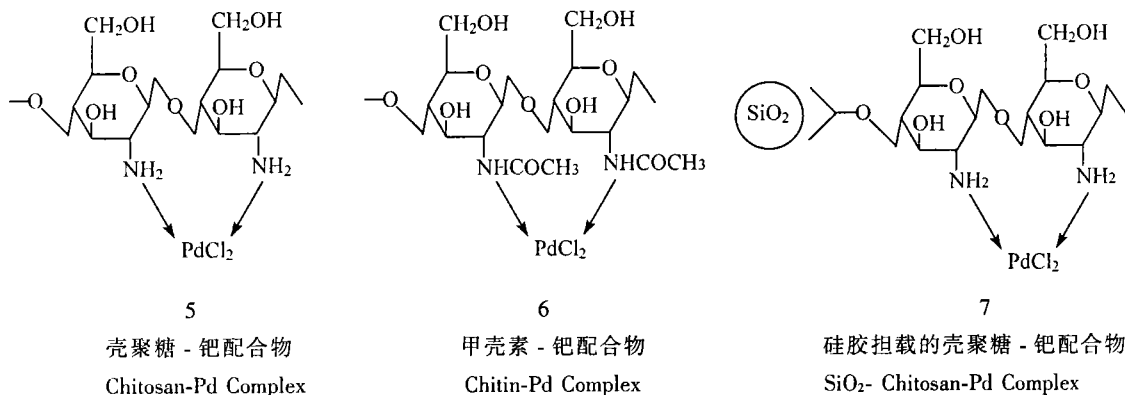
2.1.1 贵金属的甲壳素/壳聚糖配合物

贵金属壳聚糖配合物大多用于催化加氢反应。由于许多加氢反应条件苛刻(如高的氢压及反应温度),从而促使人们去寻求常温常压下的加氢反应催化剂。研究表明,贵金属甲壳素/壳聚糖配合物对这类反应表现出良好的催化活性。铂、钯的甲壳素/壳聚糖配合物及由硅胶担载的这类配合物是研究得最广泛的一类。相关配合物的结构表达式分别见(5)、(6)和(7)。这类配合物主要用来催化诸如烯烃、炔烃和丙烯酸等的加氢^[32~34];腈的加氢^[35];硝基苯及其衍生物生成苯胺及苯胺衍生物的选择性加氢^[36,37];苯酚生成环己酮的选择性加氢^[38]等。

铈的甲壳素配合物不溶于有机溶剂、易回收循环使用,故可用作羰基合成反应的催化剂。在甲苯中,铈的乙酰丙酮盐与甲壳素共存时可将合成气在 80°C , $70 \pm 10 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的反应釜中反应 4 小时转化为醛。与乙酰丙酮盐本身(无甲壳素作配体)相比,其催化效率高 1 倍^[39]。

2.1.2 稀土元素的壳聚糖配合物

沈芝荃等^[40]首次合成了含 Nd 的壳聚糖配合物并用作表氯醇 (Epichlorohydrin) 开环聚合反应催化剂。在壳聚糖 -Nd-Al(i-Bu)₃- 甲基苯甲酸体系中对表氯醇聚合反应的催化性能和动



力学研究表明, 其催化活性高出传统稀土催化剂 60 倍。

2.1.3 过渡元素的壳聚糖配合物

按壳聚糖与过渡金属的结合方式可将该类配合物分为两类, 一类是壳聚糖金属配合物, 一类可看作过渡金属配合物在壳聚糖上的固定化物。它们对许多反应表现出催化活性。

Inaki 等^[41]研究了 CCl₄ 存在下用壳聚糖、壳聚糖 6 羟乙基醚及其单体的 Cu 配合物催化甲基异丁烯、异丁烯酸及丙烯腈聚合的反应。在中性溶液中, 壳聚糖 Cu 配合物对异丁烯酸聚合反应的催化效果大于对丙烯腈聚合反应的效果。同样 pH 条件下, Cu 配合物单体几乎无活性, 但高 pH 条件下具有高选择性。pH 滴定、可见光谱和粘度法研究表明, 配合物的结构随 pH 而变, 低 pH 时 Cu 主要靠氨基配位。该配合物可作为自由基引发剂引起上述单体的聚合反应, 且 pH 和中性盐的存在对聚合反应均有很大的影响。

Lee 等^[42]研究了 Cu²⁺、Fe³⁺ 的壳聚糖配合物对 L- 抗坏血酸的催化氧化。两种配合物均具有很高的催化活性, 且显示酶动力学催化特征。研究表明 Cu²⁺ 配合物的催化活性高于 Fe³⁺ 配合物。壳聚糖 Fe³⁺ 及 Cu²⁺ 配合物在 pH 为 8.5 的条件下对肾上腺素和多巴的空气氧化也表现出催化活性^[43]。铁配合物对儿茶酚胺的催化氧化是通过分子内电子转移发生在电子施主与电子受体的电子复合体上, 铜配合物对肾上腺素的催化氧化涉及包括分子氧在内的一个三元配合物前体。由硅担载的单一金属壳聚糖配合物(如 Ni、Cu 配合物)及混合金属壳聚糖配合物(如 Cu/Zn、Cu/Cr 配合物)可有效催化 2- 硝基苯甲醚、2- 硝基苯胺、2- 硝基苯及 1- 氯-4- 硝基苯等芳香硝基化合物的氧化^[44]。Kijima^[45]等利用亲水性壳聚糖固定化硫辛酸-Fe(II)催化 PhCH₂ONH₂ 还原成 PhCH₂OH 和 NH₃, 这种固定化催化剂易于分离, 重复使用仍具有较高的催化活性。

关怀民等^[46]报道了壳聚糖-Cu(Ni) 配合物的合成、表征及其对 MMA 聚合反应的催化作用。Yaku 等^[47,48]报道低聚壳聚糖 Cu²⁺ 配合物在常温常压下显示氧化还原催化活性, 能使过氧化氢的分解速率提高 10 倍, 并认为具有酶催化反应机理。Cu²⁺ 的低聚壳聚糖配合物也能催化松柏醇的氧化偶合反应生成木质素类的聚合物, 也表现出类似于过氧化氢酶的作用。

壳聚糖的氨基与水杨醛的席夫碱反应得到高分子配体, 席夫碱键经硼氢化钠还原后与 Co 形成的配合物可用来催化某些氧化反应, 如邻苯二酚被 O₂ 氧化生成邻-苯醌的反应^[49]。

Chiessi-Ester 等^[50]不仅广泛研究了壳聚糖的戊二酸、丙酸、脱氧乳糖醇衍生物的配位化学行为, 而且将这些衍生物的 Cu 配合物用作空气氧化邻苯二酚衍生物的催化剂。

文献中也有金属有机化合物担载于壳聚糖的报道。一则日本专利^[51]报道了具有生物活性

的有机锗化合物固定化在壳聚糖上,并用作葡萄糖异构酶将葡萄糖变为果糖这一反应的催化剂。壳聚糖与二茂铁羧醛的还原性烷基化可形成二茂铁基壳聚糖,这一共价型金属有机衍生物可用作催化剂^[52]。

2.2 在生物学及医学上的应用

在生物学及医学领域的应用基于如下特征:作为聚电解质,壳聚糖对某些阴离子表现出特异性结合;壳聚糖与某些金属元素及非金属元素形成的配合物具有缓释作用;以及壳聚糖自身特有的生物活性。

2.2.1 抗菌活性

利用壳聚糖配合物制得的一种新型碘消灵分散在水中可逐渐释出碘,比日常所用的碘消灵具有更高的抗菌活性^[53]。Cu、Zn 的壳聚糖配合物对 *Aspergillus niger*, *Aureo basisium*, *Pullulans* 及 *chaetormiumglobosum* 具有很高的杀伤活性,对 *Gliocladium rirens* 具有持久的抗菌活性^[54]。二巯基胺基甲酸壳聚糖 -Ca²⁺- 四环素配合物要比游离四环素具有更持久的抗菌活性^[55]。

2.2.2 抗癌活性

专利文献^[56]报道了 ¹⁶⁶Ho、¹⁵³Sm、¹⁶⁵Dy、¹⁶⁹Er 壳聚糖配合物的制备,这些具有放射性、生物相容性和生物可降解性的配合物可用于治疗风湿性关节炎、肝癌、脑癌和乳腺癌,利用辐射的高能射线进行治疗或杀死癌细胞。将抗癌药物交联于羧甲基甲壳素微球上能够提高抗癌效果^[57],这是由于持续释放出不被溶菌酶所降解的一种高分子配合物。

2.2.3 治疗肾病

长期服用含 Al 的磷酸盐结合剂药物可导致慢性肾衰竭病人体内 Al 蓄积。Fe 的壳聚糖配合物用作口服磷酸盐吸收剂能够促进肠道中磷酸盐的排泄。研究表明^[58, 59],在磷酸盐稀溶液中,Fe-壳聚糖结合磷酸盐的能力比 Al(OH)₃、Fe(OH)₃、CaCO₃ 和 MnCO₃ 强得多。由乙酰化壳聚糖与铁盐在无水乙醇中制得的配合物可有效地吸收血液中的磷酸而用于治疗肾病。

2.2.4 治疗其他疾病

以壳聚糖 -Cu 或壳聚糖 -Ag 配合物处理过的天然纤维或合成纤维可用于制造防足癣的鞋底^[60]。一则欧洲专利^[61]报道,壳聚糖 6-O-磺酸衍生物以其胺基和邻位羟基与 Fe 配位形成配合物,用同位素标记法考察了肠胃对铁的吸收。结果表明:与 FeSO₄ 相比,壳聚糖配合物中 Fe 被吸收的程度大得多。后者据此被用于治疗缺铁引起的疾病。

2.2.5 在生物学研究中的应用

Horisberger 等^[62]报道,胶态壳聚糖 -Au 配合物可作为聚阳离子探针用于扫描透射电镜对细胞表面阴离子的超结构键合定位进行观察。该配合物对其表面阴离子的结合以及 pH 为 2 时对唾液酸残基的结合有特效。结合于胶态金上的壳聚糖酶能与壳聚糖乙二醇醚和壳聚糖强烈反应而不与纤维素和甲壳素反应,这一性质被用来离析壳聚糖乙二醇醚、壳聚糖、纤维素或甲壳素。这种酶 -Au 配合物还可标记从 *M. Mucedo*(一种微生物)离析出的壳聚糖,作为对壳聚糖在细胞上的超结构定位的一种新探针^[63]。

2.3 在湿法冶金中的应用

甲壳素/壳聚糖及其衍生物本身在湿法冶金中的应用研究文献已有许多报道,研究发现壳聚糖配合物也可用于湿法冶金。交联壳聚糖铜不仅可避免壳聚糖在酸性介质中流失,而且比亚胺二乙酸型螯合树脂具有更高的选择性。例如对 Ga 和 In 的选择大于 Zn,对 Al 和 Fe 的

选择大于 Zn, 对 Ni 的选择大于 Co 等, 以此为基础提出了一些用于纯化金属的湿法冶金工艺^[64]。

将金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 键合于壳聚糖上产生的树脂比无金属离子交联的树脂对 Cu^{2+} 具有更强的吸附能力^[65]。 Cd^{2+} -壳聚糖配合物交联的树脂对 Hg^{2+} 的吸附很有效, 文献报道了 Cd-配合物树脂分离 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 的新工艺。 Cu^{2+} -壳聚糖交联树脂吸附金属离子的类似研究也有报道^[66]。

2.4 纺织方面的应用

经壳聚糖金属配合物修饰的纤维素可改善其抗菌性能。将一定比例的微晶壳聚糖水溶液、水合硫酸铜及表面活性剂混合搅拌, 再与一定量纤维素粘胶合并, 脱气。在含有 H_2SO_4 和 ZnSO_4 的水溶液中纺丝, 可得到具有良好抗张力、膨胀及伸长度的抗菌纤维^[67]。将平均相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$ 、脱乙酰化程度大于 30% 的壳聚糖用金属盐(如 CuSO_4 、 ZnSO_4 、 ZnCl_2 、 CaCl_2) 溶液中处理所得的高分子产物可用于制造具有杀菌性的粘胶丝纤维^[68]。用第 3、第 4、第 11 和第 12 族过渡金属的水溶性盐与壳聚糖形成的配合物修饰过的天然纤维或合成纤维具有良好的杀菌能力和防紫外线能力^[69]。

2.5 色谱分离方面的应用

文献^[70]报道, 结合有 Cu 的壳聚糖可以用来进行氨基酸的配体交换色层分离。分离天冬氨酸、谷氨酸、色氨酸、半胱氨酸的富集和洗脱分别使用 pH 为 7 和 12 的磷酸盐缓冲液, 氨基酸以 Cu 配合物的形式被回收。过渡金属盐溶液处理过的甲壳素衍生物首次用于分离氨基酸的光学异构体, 流动相中含有 2 个或 3 个组分, D, L-氨基酸异构体在甲壳素-Cu 层上就可得到较好的分离。钴和镍的衍生物用作固定相不是很有效^[71]。

2.6 其他方面的应用

过渡金属(特别是 Cu、Zn、Fe、Co)壳聚糖配合物粉末可用来除去空气中的 NH_3 、 H_2S 、胺及硫醇。壳聚糖-Cu 配合物在相同条件下具有比活性炭更好的吸附能力, 在含 100 ppm H_2S 的腔室中放入该配合物粉末, H_2S 在 60 min 后降至 0.6 ppm 以下^[72]。将金属酞菁多羧酸盐担载于壳聚糖上, 可得到具有良好脱味性能的薄膜, 用于食品包装及去味复盖层^[73]。将低相对分子质量(320 ~ 28000)的壳聚糖降解物溶于水中与 Cu^{2+} 作用形成的配合物担载于沸石上, 再用乙醇和乙醚处理除去水分, 得到一种可用于改良土壤的缓释杀菌剂^[74]。梁双林^[75]报道, 稀土壳聚糖配合物可用于动物饲料及植物肥料。

文献^[76, 77]报道了壳聚糖金属配合物用于木材防腐的研究。例如, 将壳聚糖与金属盐水溶液在 45 ~ 50℃ 下反应几小时, 然后将木材浸渍其中, 这种方法处理的木材较传统金属盐处理的木材防腐能力更强。

像甲壳素/壳聚糖及其衍生物本身一样, 它们的配合物也可用于纯化有害废水。Fe-壳聚糖配合物可除去溶液中的 F、As 和 I 等阴离子^[78], 壳聚糖-Fe 和交联铜配位壳聚糖可用于除去稀溶液或血清中的铵离子^[79, 80]。

研究发现壳聚糖配合物材料可用来富集氧, 丁俊琪等^[81]将壳聚糖的钴配合物制成复合膜用于富氧膜的研究。

3 结束语

综上所述, 我们不难看出: 甲壳素/壳聚糖及其衍生物的配位化学研究具有相当广泛的应

用前景。尽管甲壳素/壳聚糖及其衍生物的基础和应用研究已普遍受到国内外科技工作者的浓厚兴趣,但与配位化学有关的研究,特别是在分子水平上利用多种手段对壳聚糖及衍生物的某些高分子特性(如分子量、脱乙酰度、链上乙酰基的分布、溶液中的构象)等因素对配位作用影响的研究还很薄弱。我们相信无机化学家与高分子及其科学家广泛而密切的合作对进一步深入开展这一领域的研究必将会有很大的促进作用。同时也必将给配位化学带来新的发展前景。

参 考 文 献

- [1] Yan Jun (严俊) *Huaxue Tongbao (Chinese Chemistry Bulletin)*, **1984**, **11**, 26.
- [2] Muzzqrellir A. A. *Carbanhyd. Polym*, **1983**, **37**, 53.
- [3] Park J. W., Choi K. H., Park K. K. *Bull Korea Chem. Soc*, **1983**, **4**(2), 68.
- [4] Inaki Y. et al *J. Macromol Sci. Chem.*, **1978**, **A12**, 953.
- [5] Domard A. *Int J Boil Macromol*, **1987**, **9**(2), 98.
- [6] Park J. W., Park M. H., Park K. K. *Bull. Korea. Chem. Soc.*, **1984**, **5**(3), 108.
- [7] Kondo K. *Takahard. Technol Rep Osaka Univ*, **1978**, **28**(1394 ~ 1429), 327.
- [8] Miceca G., Deiana S. et al *Chitin Nat Technol*, [Proc. Int. Conf. Chitin/Chitosan] 3rd, **1985**, 565.
- [9] Lopez de Alba P. L., Urbina B., Lopez-Martinez L. *Bel Soc Chill Quim*, **1989**, **34**(3), 165 ~ 72.
- [10] Peniche-Coves C. J., Jimenel M. S., Nunez A. et al *Carbohydr Polym*, **1988**, **9**(4), 249 ~ 56.
- [11] Guibal E., Roussy J., Cloirec P. *le Water SA*, **1996**, **22**(1), 19.
- [12] Onsoeyen E., Skaugrud O. *J Chem Technol*, **1990**, **49**(4), 395.
- [13] Saito H., Cabeta R., Ogawa K. *Prog Biotechnol*, **1987**, **3**(Ind Polysacchridies), 267.
- [14] Bodek K. H. *Chitin World (Proc. Int. Conf. Chitin/Chitosan)* 6th, **1994**, 200; *J Appl Polym Sci*, **1995**, **57**(5), 345.
- [15] Sreenivasan K. *Poly Degrad Stab*, **1996**, **52**(1), 85.
- [16] Nieto J. M., Peniche-Coves C. D., Bosque J. *J. Carbohydr Polym*, **1992**, **18**(3), 221.
- [17] Delben F., Muzzarelli Riccardo A. A. et al *Carbohydr Polym*, **1989**, **11**(3), 205, 221.
- [18] Vrakli, Yasumitsu, Fujii, Tahatoshi et al *Carbohydr Polym*, **1993**, **20**(2), 139.
- [19] Matsumoto T., Zenkoh H. et al *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1991**, **87**(24), 3841.
- [20] Park J. W., Park D., Park K. K. *Pollimo*, **1986**, **10**(6), 641.
- [21] Tsutsumi A., Sasaiima S. et al *Polym J. (Tokyo)*, **1986**, **18**(6), 509.
- [22] Holme K. R., Hall L. D. *Can. J. Chem.*, **1991**, **69**(4), 585.
- [23] Chiessi E., Palleschi A. et al *J. Chem. Res. Synop.*, **1991**, **2**(19), 248.
- [24] Chiessi E., Paradossi G., Venanzi M., Pispisa B. *Int J Biol Macromol*, **1993**, **15**(3), 145.
- [25] Chiessi E., Blanca M. et al *Inorg Chem*, **1995**, **34**(10), 2600.
- [26] Nishi N., Maekita Y. *Int J Biol Macromol*, **1987**, **9**(2), 109.
- [27] Baba Y., Massaki K., Kuwano Y. *Chem lett*, **1994**, (12), 2389.
- [28] Lasko C. L., Pesic B. M., Oliver D. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, **49**(9), 1565.
- [29] Shinizu Y., Kono K., Kim I. S. Takagishit. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, **55**(2), 255.
- [30] Holly N. L. *Chemtech*, **1980**, **10**, 366.
- [31] JIANG Ting-Da (蒋挺大) *Huaxue Tongbao (Chinese Chemistry Bulletin)*, **1996**, **1**, 22.
- [32] Wang X. X., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Makromol Chem., Macromol Symp.*, **1992**, **59**, 113.

- [33] Arena B. J. *US* 4274980, **1981**; *US* 4431836, **1984**.
- [34] Ando T., Kataoka S. *Jpn Kokai Tokyo Koho JP* 61278354.
- [35] Yang X. T., Tian T. X., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Makromol Chem Rapid Commun*, **1993**, **14**, 485.
- [36] An Y., Yuan D., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Macromol Symp*, **1994**, **80**, 257.
- [37] Jin J. J., Chen G. C., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *React Polym*, **1994**, **23**(2~3), 95.
- [38] Tang L. M., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Macromol Rapid Commun*, **1994**, **15**, 527; *Chin J Polym Sci*, **1996**, **14**(1), 57.
- [39] *Jpn Kokai Tokkyon Koho JP* 63218252.
- [40] Shen Z. Q., Jiang D. L., Zhang Y. F. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **1995**, **11**(3), 238.
- [41] Inaki Y., Otsuru M., Takemoto K. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1978**, **A12**(7), 953, **1980**, **A14**(6), 823.
- [42] Lee H., Shin Y. *Pollimo*, **1985**, **9**(2), 125, 3354.
- [43] Chiessi E., Pispisa B. *J. Mol. Catal.*, **1994**, **87**(2~3), 177.
- [44] Han H. S., Jiang S. N., Huang M. Y., Jiang Y. Y. *Polym Adv Technol*, **1996**, **7**(8), 132.
- [45] Kijima M. et al *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, **1984**, **22**(3), 821.
- [46] Guan Huaimin (关怀民) *Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition)*, **1996**, **12**(1), 75; *Chin J. Polym Sci*, **1996**, **14**(1), 57.
- [47] Yoku F., Koshijima T. *Proceedings of the 1st International Conference on Chitin/Chitosan*, Muzzarelli R. A. A., Pariser E. R. Ed, **1978**, 386.
- [48] Yaku F., Muraki E. *Cellulose Chem Technol*, **1977**, **11**, 421.
- [49] Yang J. H., Vigee G. S. *J. Inorg Biochem*, **1991**, **41**(1), 7.
- [50] Chiessi E., Paradossi G., Venanzi M., Pispisa B. *J. Inorg Biochem*, **1992**, **46**(2), 109.
- [51] Harumi, Takafumi, kqkimoto, Norihiro et al *Jpn kokai fokkyo kono, JP* 0706989, **1995**.
- [52] Manssur Y. *Tetrahedron*, **1985**, **41**(15), 2990.
- [53] Kadry A. A., Hassan Emad El-din, Zagazig J. *Pharm Sci*, **1995**, **4**(2), 79.
- [54] Kobashi, Tomonori, Furukawa. *Ikuoc Bokin Bobai*, **1996**, **24**(3), 91.
- [55] Kim Y. T., Kim Y. M. *Yakhak Hoechi*, **1995**, **39**(1), 48.
- [56] Park K. B., Kim Y. M., Kim J. K. *Eur Pat. EP* 730871, **1996**.
- [57] Mi F. L., Chen C. T., Tseng Y. C. et al *J. Controlled Release*, **1997**, **44**(1), 19.
- [58] Jing S. B., Yamaguchi TaTsuaki. *Chem Exppress*, **1992**, **7**(1), 93; *Bull Chem Soc JP*, **1992**, **65**(7), 1866.
- [59] Yamaguchi, Tatsuaki. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 0702903.
- [60] Nippon Natural Gal Industries Co Led. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 80122556.
- [61] Marinoni V, Conti F. *Eur Pat EP* 194497, **1986**.
- [62] Horisberger M., Clerc M. F. *Histochemistry*, **1988**, **90**(3), 165.
- [63] Grenier J., Benhamou N., Asselin A. *J Gen Microbiol*, **1991**, **137**(8), 2007.
- [64] Inoue K., Yoshizuka K. *Biotechnol Bioact Polym [Ploc Am Chem Soc Symp]*, **1992**, (Pub. 1994), 35.
- [65] Oga K., Kurauch Y., Yanase H. *Bull. Chem. Soc. JP*, **1987**, **60**(1), 444.
- [66] Inpue K., Baba Y., Yoshizuka K. *Chem. Lett.*, **1988**(18), 1281.
- [67] Nousiainen P., Struszczyk H. *PCT Int Appl Wo* 9109163, **1991**.
- [68] Struszczyk H., Nousiainen P. et al *Pol PL* 160897, **1993**.
- [69] *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* 0803873; *JP* 08113674; *JP* 08113874; Roenigk K F. *PCT Int Appl WO* 9412034, **1994**.
- [70] Muzzqrelli R. A. *Tanfani Fabio. Sep Sci Technol*, **1978**, **13**(10), 869.
- [71] Rozylo J., Malinowska I. *J. planar Chromatogrmod TLC*, **1993**, **1**, 34; **1991**, **4**, 138.

- [72] Hirotsu, Isamu, Ito, Umikazu, Uemura, Atushi *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 03183259.
- [73] Shirai Hiroyoshi, Okajima Tsumomu *Jpn Kokai Tokkyo Koho* JP 6357646.
- [74] Komara Yoji, Inoe Tadamora *Jpn Kokai Tokkyo Koho* JP 06279291.
- [75] Liang Shuanglin(梁双林) *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* CN 1095385, **1994**, Appl 9310079, **1993**.
- [76] Kobayashi, Tomonori Furukawa *Ikvo Bokin Bobai*, **1995**, **23**(5), 263; **1995**, **23**(6), 343.
- [77] Kobayashi, Tomonori *Jpn Kokai Tokkyo Koho* JP 0768508.
- [78] Oguchi Takashi *Jpn Kokai Tokkyo Koho* JP 08244065.
- [79] Inoue Katsutoshi, Baba Yoshionari *Bull. Chem. Soc. : Jpn*, **1993**, **66**(10), 2915.
- [80] Jing ShiBing, Yamaguchi Tatsui *Chem. Express*, **1992**, **7**(12), 969.
- [81] Ding Jun-Qi(丁俊琪), ZU Wei(邹伟), He Xu-Min(何旭敏) et al *Gaoxiao Huaxue Xuebao(Chemical Research in Chinese Universities)*, **1992**, **13**(7), 955; **1992**, **13**(8), 1126.

Progress in Studies on Coordination Chemistry and Applications of Natural Polymer Chitosan/Chitin

HU Dao-Dao¹ SHI Qi-Zhen¹ TANG Zong-Xun¹ FANG Yu²

(¹ Chemistry Department of Northwest University, Xi'an 710069)

(² Chemistry Department of Normal University, Xi'an 710062)

The last two decades progress in the studies on coordination chemistry between Chitin/Chitosan, their derivatives with transition metal ions, alkali metals ions and noble metal ions, and the applications of their complexes in various aspects such as catalysis, biology and medicine, hydrometallurgy, textile industry as well as chromatographic separation, were briefly reviewed.

Keywords: chitosan chitin coordination chemistry