研究简报

壳聚糖膜固定化双水杨叉乙二胺合钴的合成与表征

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)

关键词: 壳聚糖 双水杨叉乙二胺合钴 固定化配合物
分类号: O614.81

具有可逆载氧活性的亚钴希夫碱配合物的合成、结构、电性质、磁性质及其它方面已进行了大量研究。由于这些配合物载氧后可使分子氧活化，它们作为工业催化剂的应用已成为一个重要的研究领域。阻碍过氧型载氧体和二聚体的形成是提高其载氧能力和催化活性的有效方法[1]。本研究将双水杨叉乙二胺合钴固定化于壳聚糖分子上，并对固定化产物进行了表征。旨在利用高分子固定化产物所表现的基位隔离效应得到 1:1 超氧型高分子固定化产物。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

WFX-IF2 型原子吸收分光光度计；Mattson FT-IR 红外光谱仪；756MC 紫外 - 可见分光光度计；Perkin-Elmer TGS-2 热重分析仪；Perkin-Elmer 2400 元素分析仪；Perkin-Elmer PHI-5400 X 光电子能谱仪；Varian-E109 型电子顺磁共振仪。

壳聚糖为自制品，其它试剂均为 A. R. 级。

1.2 壳聚糖的制备及表征

按文献[2]方法由甲壳素水解制备壳聚糖(CS)。产物的 IR 光谱显示，甲壳素分子中酰胺键的特征吸收 1655cm^{-1} 消失，表明酰胺键已完全水解。热重分析表明：在 50 ~ 184℃失去 8.47% 的水分，300℃左右明显分解，其热分解模式与文献[3]报道相符，灼烧残重为零。元素分析结果：测定值%(计算值%) C:39.89(40.92)，H:7.74(7.20)，N:7.54(7.96)。按文献[2]方法测得脱乙酰化度为 100%。其组成为 $C_6H_{11}O_4NO_4 \cdot 83H_2O$。按文献[4]方法测得的粘均相对分子量为 7.86×10^5。

1.3 双水杨叉乙二胺合钴的合成

按文献[5]方法合成双水杨叉乙二胺合钴(CoSalen)。产物为红棕色微晶。元素分析结果：测定值%(计算值%) C:58.93(59.10)，H:4.32(4.35)，N:8.50(8.62) Co:17.97(18.10)。

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资助课题(No. 98H02)，南京大学配位化学国家重点实验室资助课题。
* 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。

1.4 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的制备

按以下方法制备了壳聚糖固定化 CoSalen 膜。0.2g 壳聚糖溶于 1% 乙酸水溶液中，在 50℃ 下搅拌使其溶解成透明溶液，取适量此溶液在玻璃板上流延成膜，室温下干燥 5 小时，120℃ 下干燥 4 小时。然后将其浸入 NaOH (c = 1mol · L^{-1}) 溶液中 2 小时，取出后用蒸溜水洗至 pH 中性。在 120℃ 下烘 4 小时，剥离无色壳聚糖膜，剪切成 1cm^2。再将其置于 CoSalen 的饱和水溶液中浸泡 12 小时，用蒸溜水洗涤数次。120℃ 下真空干燥 5 小时，即得淡黄色壳聚糖固定化 CoSalen 膜(CS-CoSalen)。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的表征

2.1.1 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的红外光谱

壳聚糖(CS)及其固定化 CoSalen 膜(CS-CoSalen)结果表明：CS 膜在 3360cm^{-1} 和 3380cm^{-1} 处有明显 H-N-H 对称与不对称伸缩振动小尖峰。CS-CoSalen 膜，在 3360 ~ 3000cm^{-1} 形成强而宽的谱带；在 1580cm^{-1} 处 CS 的 NH_2 变角吸收峰在形成 CS-CoSalen 后移至 1600cm^{-1}。上述红外光谱的变化表明：CoSalen 中的钴与壳聚糖的氨基氮原子发生了配位作用。由于 N→Co 配位键的形成，氨基氮原子上的电子云移向钴，使 N-H 键伸缩振动所需的能量减小，导致 N-H 键伸缩振动峰向低波数方向移动。同时由于 N→Co 配位键的形成，N-H 键的变角振动受到空间位阻的制约，使其相应的吸收峰向高波数方向移动。在 1648cm^{-1} 处出现归属于 CoSalen 的 C = N 的伸缩振动吸收峰。另外，在空气中放置后的 CS-CoSalen 膜在 1205cm^{-1} 出现的吸收峰应归属于 Co-O_2^- 所产生的 O-O 伸缩振动峰[6]。以上红外光谱结果表明 CS 上的 NH_2 与 CoSalen 中的钴发生轴向配位。在空气中放置后的 CS- CoSalen 膜可吸收分子氧。

2.1.2 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的电子吸收光谱

CS 膜、CoSalen 及 CS-CoSalen 膜的电子吸收光谱显示：CoSalen 在 $CHCl_3$ 中具有四配位结构，出现于 350nm 和 410nm 处的吸收峰分别为配体的 n-π^* 跃迁，即 C = N 生色基团及 C = N 中 N 上的孤电子向 π^* 反键轨道跃迁及 CoSalen 的 d-d 跃迁。CS-CoSalen 膜的吸收光谱分别在 375nm 和 425nm 出现两个吸收峰，与 CoSalen 相比明显发生了红移。这种变化是由于壳聚糖 NH_2 轴向配位于 CoSalen 的钴上，使赤道平面共轭体系电子云密度增加。表明具有亲核性质的壳聚糖氮 N 原子作为轴向配体可以与 CoSalen 中的钴发生配位作用。在 500 ~ 600nm 出现一个新峰可归属于为 CS-CoSalen 吸附一分子 O_2 所产生的吸收峰，且表明 CS 固定化 CoSalen 配合物具有六配位结构[7]。

2.1.3 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的电子自旋共振谱

图 1 给出了 CoSalen、CS 及 CS-CoSalen 膜在常温下的 ESR 谱。从图中看出：CS 无 ESR 信号；CoSalen 仅出现一个很宽的较难分辨的弱信号，此结果与文献[8]所报道的活性亚钴配合物的 EPR 信号相符。壳聚糖固定化 CoSalen 在 g 为 2.002 左右出现较强的 EPR 信号，表明存在超氧化钴基团或轴向碱性基团的配位[9]，也可能二者共存。即高分子膜中的钴离子具有六配位结构，其中结合一分子氧。

2.1.4 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的光电子能谱

为了进一步考察 CoSalen 与壳聚糖官能团之间的配位形式，对 CS、CoSalen 及 CS-CoSalen 进行了 XPS 表征，结果见表 1。

表 1　壳聚糖(CS)、CoSalen 及 CS-CoSalen 的 XPS 数据

Table 1　XPS data on CS, CoSalen and CS-CoSalen (Eb/eV)

	N_{1s}	$Co_{2p3/2}$	O_{1s}
CS	399.2		532.2, 533.02
CoSalen	399.4	780.8	530.9
CS-CoSalen	399.23, 399.35, 401.45	781.5	530.82, 532.24, 533.05

从图 2 和表 1 中 XPS 数据分析看出：壳聚糖中氮原子的电子结合能为 399.2eV，CoSalen 中氮原子的电子结合能为 399.4eV。对壳聚糖固定化 CoSalen 电子结合能进行高精度能量窄区卷积扫描发现：N_{1s} 光电子能谱由三种强度不同的峰叠加而成，指示氮原子具有三种不同的 N_{1s} 电子结合能。结合能在 399.35eV 处的氮峰从相对强度看对应于 CoSalen 中的氮原子，与未固定化的 CoSalen 中的氮相比变化不大。结合能为 399.23eV 的氮峰与壳聚糖中氮原子的电子结合能 399.2eV 几乎无变化；结合能为 401.45eV 的氮峰从相对强度看对应于已发生作用的壳聚糖中的氮原子。由于该氮原子与钴的配位，使得其电子云密度降低，N_{1s} 电子结合能升高。

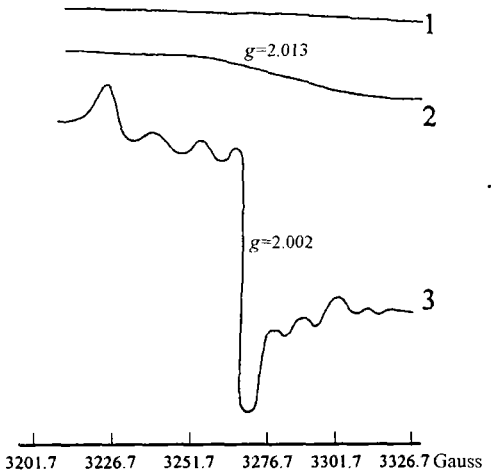


图 1　CS 膜(1)，CoSalen(2)和 CS-CoSalen 膜(3)顺磁共振谱

Fig. 1　ESR spectra of CS (1), CoSalen (2) and CS-CoSalen (3)

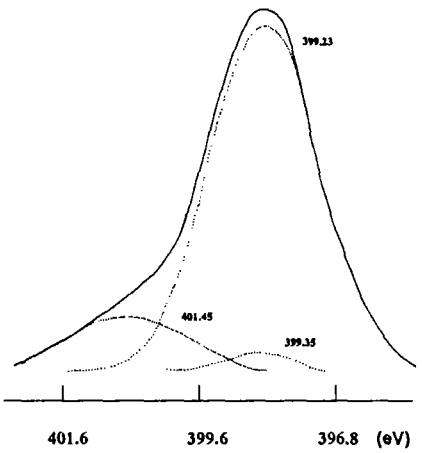


图 2　CS-CoSalen 膜的 N_{1s} 光电子能谱

Fig. 2　N_{1s} XPS spectra of CS-CoSalen

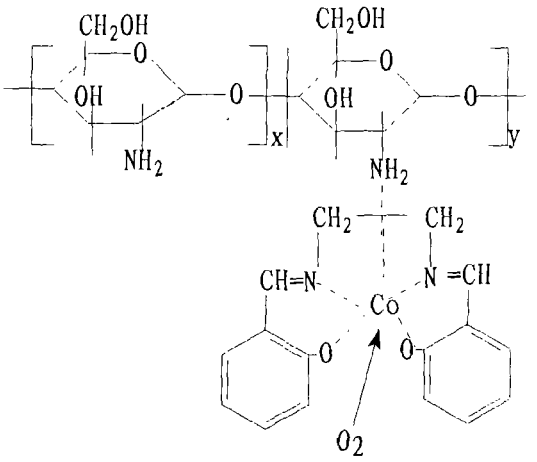
$Co_{2p3/2}$ 的 XPS 数据显示：CoSalen 中的 $Co_{2p3/2}$ 电子结合能为 780.8eV，而 CS-CoSalen 中的 $Co_{2p3/2}$ 电子结合能变为 781.5eV，后者比前者增大了 0.7eV。这一结果表明 CoSalen 经 CS 固定化后钴电子云密度减小，而 CS 上的 N 原子参与配位是将其上的孤电子转向钴原子应该使钴原子上的电子云密度增大。这一结果可由钴原子配位环境和自旋状态的变化作解释：固定化产物应是五配位高自旋配合物，而未固定化的 CoSalen 是四配位低自旋态配合物。因为金属与配体电子与电子间的排斥作用，高自旋配合物中配体的电子密度对金属核的屏蔽作用要比低自旋形式大。因此，高自旋配合物中金属的正电荷不会比低自旋配合物减小得更大。即五配位高自旋配合物中金属的键合能较高。只有在五配位与四配位配合物中金属自旋态不发生变化时，才会表现出金属的 $2p_{3/2}$ 键合能比四配位配合物键合能低[10]。对于 $O_{1s1/2}$ 的 XPS 数据分析表明：在形成 CoSalen 后，利用高精度能量窄区定量卷积扫描研究 $O_{1s1/2}$ 电子结合能发现，相应于 CS 和 CoSalen 中的氧原子电子结合能基本保持不变。说明了壳聚糖中的氧原子未发生配位

作用。由于光电子能谱测定是在高真空条件下进行的，因此测定过程中固定化配合物以五配位未载氧形式存在。

2.1.5 壳聚糖固定化 CoSalen 膜的组成

利用原子吸收分光光度法测得 CS-CoSalen 膜中钴含量为 5.58%；元素分析其含氮量为 8.48%。计算可得n_{NH_2}(CS)：n_{Co}(CoSalen) 为 1:0.23；采用文献[11]改进装置在 25℃及一个大气压下测得 0.05g 样饱和载氧量为 1.21mL。经计算可得 n_{Co}: n_{O_2} 约 1:1。

以上结果说明：CoSalen 在壳聚糖上的固定化是通过壳聚糖链中部分单体上的氮原子与 CoSalen 中的钴发生配位作用实现的，且这种固定化配合物在空气中暴露时，其空着的第六配位点可以结合一分子氧而形成超氧型载氧配合物。其结构如图 3 所示。



$(X+Y/Y)=1:0.23$

图 3 推测的 CS-CoSalen 结构

Fig. 3 Proposed structure of CS-CoSalen

从以上所推测的结果可以预见：壳聚糖固定化 CoSalen 配合物由于可有效阻碍 CoSalen 形成二聚体而形成 1:1 超氧型载氧体，使其具有比相应的分子配合物更强的载氧和催化氧化活性。有关壳聚糖固定化 Cosalen 的载氧及催化氧化行为正在进一步研究之中。

参 考 文 献

[1] Bied-charreton C., Frostin-rio D., Gaudemer A. et al *J. Mol. Catal.*, **1982**, **10**, 335.

[2] LIN Ri-Xun(林瑞洵), JIANG Su-Hong(蒋苏洪), ZHANG Mu-Shan(张慕珊) *Huaxue Tongbao*(*Chinese Chemistry Bulletin*), **1992**, **3**, 39.

[3] Sreenivasan K. *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, **52**, 85.

[4] CHEN Lu-Sheng(陈鲁生), ZHOU Wu (周 武), JIANG Yun-Sheng (姜云生) *Huaxue Tongbao*(*Chinese Chemistry Bulletin*), **1996**, **4**, 57.

[5] Matsujiro S. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ.*, **1980**, **58**(2), 140.

[6] DAI Huan(戴 寰), LI Jin(李 进), HAN Zhi-Gang(韩志刚) et al *Wuji Huaxue*(*Chinese Inorganic Chemistry*), **1988**, **4**(1), 61.

[7] Tsuchida E., Nishide H., Ohyanagi M. et al *Macromolecules*, **1987**, **20**, 1907.

[8] Murray K. S., Van den Bergen Adrean., Kennedy B. J. et al *Aust. J. Chem.*, **1986**, **39**(9), 1479.

[9] Sakurada M. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto. Univ.*, **1980**, **52**(2), 140.

[10] Burness J. H., llard J. G., Taylor L. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, **97**(21), 6080.

[11] HU Dao-Dao(胡道道), FANG Yu(房 喻), HOU Li(侯 莉) *Huaxue Tongbao*(*Chinese Chemistry Bulletin*), **1992**, **3**, 43.

Synthesis and Characterazation of Co (Ⅱ) Complex of Bis(Salicylideneethylene Diamine) Immobilized to Chitosan

HU Dao-Dao　SHI Qi-Zhen　TANG Zong-Xun
(*Chemistry Department of Northwest University, Xi' an* 710069)
FANG Yu
(*Chemistry Department of Shaanxi Normal University, Xi' an* 710062)

A cobalt complex, Co (Ⅱ) complex of bis(salicylideneethylene diamine, Cosalen) immobilized to chitosan film was prepared. It was instrumentally characterized by elemental analyses, IR, UV-VIS, XPS and ESR spectroscopy. It was demonstrated that the immobilization of Cosalen was realized through the coordination of the amino group in Chitosan with the Co (Ⅱ) in the CoSalen complex. It binds molecular oxygen reversibly in the solid state through the vacant sixth coordination site.

Keywords:　**chitosan　Co (Ⅱ) complex of bis(salicylideneethylene diamine) immobilized complex**