

Cu(II)对壳聚糖的配位控制降解

尹学琼^{1,2} 张岐^{*2} 于文霞² 杨丽春² 林强²⁽¹⁾ 昆明理工大学国土资源管理工程学院, 昆明 650093)⁽²⁾ 海南大学化工系, 海口 5702281)

对壳聚糖进行液态均相络合反应制得壳聚糖铜配合物, IR、UV、元素分析及热重分析等检测证实了壳聚糖铜配合物中配位键的存在, 且显示壳聚糖在形成配位结构后存在有利于降解的优势构象。以 H_2O_2 对壳聚糖-Cu(II)络合物及壳聚糖进行氧化降解, 考察降解过程中粘度的变化及降解产物分子量分布, 在相同的降解条件下, 壳聚糖铜配合物的降解速度明显高于壳聚糖, 降解产物分子量分布较壳聚糖直接降解窄, 结果进一步证明壳聚糖铜配合物中存在有利于降解的优势结构, 同时证明以金属离子 Cu(II)对壳聚糖的配位控制降解是可以实现的。

关键词: 壳聚糖 壳聚糖铜配合物 配位控制降解

分类号: O614.121

甲壳素, 化学名称为 2-脱氧-2-乙酰氨基- β -(1→4)-D-葡萄糖, 是迄今发现的唯一天然碱性高分子多糖。甲壳素广泛分布于自然界甲壳纲动物虾、蟹和昆虫的外壳及菌类和低等植物的细胞壁中, 其年生物产量高达 100 亿吨, 仅次于纤维素。浓碱处理所得壳聚糖(脱乙酰基甲壳素)分子结构中的游离 $-NH_2$ 、 $-OH$ 具有良好的配位能力, 可与过渡及稀土金属离子进行配位反应, 壳聚糖金属配合物的 X-射线衍射图与热分析结果表明, 壳聚糖金属配合物的分子结构存在优势构象, 有利于壳聚糖高分子链的断裂^[1,2]。结合壳聚糖配合物的上述性质和壳聚糖降解研究进展^[3-5], 本课题组首次提出壳聚糖金属配位控制降解法。

向壳聚糖的醋酸稀溶液中加入适量金属盐溶液, 通过控制壳聚糖与金属离子摩尔数的比例控制配位点的个数, 使配位结点在壳聚糖高分子链中均匀分布, 以保证配位结点之间未配位糖苷链中糖数的均一性。采用氧化剂对配合物进行氧化, 壳聚糖中的葡糖胺从配位结点或在优势构象处断键后, 经处理得到窄分子量分布的低聚壳聚糖。本文探讨了过渡金属盐 $Cu(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 对壳聚糖配位控制降解反应情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验所用壳聚糖(浙江丰润生物化学有限公司, 脱乙酰度 90%, 未进一步处理), $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (北京化学试剂二厂)、冰醋酸(广州番禺力强化工厂)。

红外光谱仪(PE Paragon 1000), 紫外-分光光度计(Shimadzu UV-2101PC), 原子吸收分光光度计(PE AA-100), Perkin Elmer DSC-7 型差热分析仪(N_2 气氛, 升温速度 $10^\circ C \cdot min^{-1}$) 高效液相色谱仪(JASCO PU-1596 高压梯度泵, RI-1530 示差检测器, Jordi Gel GBR 100A GPC 凝胶渗透色谱分离柱, 流动相: 乙腈: 水(65:35)), 乌氏粘度计。

1.2 实验方法

称取 0.5g 壳聚糖, 加入 30mL 1% HAc 溶液, 搅拌, 溶解后加入 50mL 水稀释; 向上述溶液加入 10mL 一定浓度的 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 溶液, 室温反应一定时间, 用 0.1% Na_2CO_3 溶液调节 pH 值, 使壳聚糖金属络合物析出, 用蒸馏水洗涤脱除游离金属离子, 干燥后对所得络合物进行 IR、UV、元素分析、热重分析及金属含量检测。取 0.5g 壳聚糖铜络合物, 以 30mL 1% HAc + 50mL 水溶解, 加入一定量

收稿日期: 2001-10-19。收修改稿日期: 2001-11-09。

国家自然科学基金资助项目(No. 20061001)及海南省首届高校优秀中青年教学与科研奖励基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhangqi-58@163.net

第一作者: 尹学琼, 女, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 天然产物配位化学。

H_2O_2 进行氧化降解。用马氏粘度计测量溶液粘度, 脱除金属后用 HPLC 测量低分子量壳聚糖的分子量分布; 以相同方法处理未络合的壳聚糖, 并对二者降解结果进行对比。脱除壳聚糖铜络合物降解产物的金属离子, 调节 pH 值析出低聚壳聚糖, 过滤、洗涤、干燥即得低聚壳聚糖。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖铜络合物的表征

对壳聚糖及壳聚糖铜络合物 (CTS-Cu) 进行元素分析、IR、UV 及热重分析测试, 结果如下:

元素分析(计算值):

CTS: C% 45.68(45.59), H% 5.68(5.64), N% 8.47(8.58), Cu% 0(0)

$[\text{Cu}(\text{CTS})](\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C% 32.20(32.11), H% 5.11(5.04), N% 3.64(3.67), Cu% 16.83(16.79)

元素分析结果表明, 壳聚糖铜络合物中有金属铜的存在。

IR 数据(cm^{-1}):

CTS: 3432.2, 1605.2, 1409.9, 1382.9, 1150.5, 616

CTS-Cu: 3431.5, 1597.1, 1408.5, 1378.8, 1155.6, 610.8

CTS 在形成配合物后, 3432.2、1605.2 及 616 cm^{-1} 处的 N-H 特征峰、1382.9 cm^{-1} 处 $\nu_{\text{C-N}}$ 、均发生了一定的位移, 说明壳聚糖结构中 -NH₂ 参与了与铜的配位反应; 1150.5 cm^{-1} 处 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 发生红移, 键能降低, 有利于降解反应的进行。

UV 数据(nm):

CTS: 202.7 CTS-Cu: 215.1, 201.0

壳聚糖在络合后紫外吸收峰的位置从 202.7 nm 略向低波长移动, 且有新的吸收峰在 215.1 nm 出现, 表明配合物中有新键生成。

热重分析数据(吸、放热峰温度/ $^{\circ}\text{C}$):

CTS: 87, 310; CTS-Cu: 64, 220, 305, 700

通过对比壳聚糖与壳聚糖铜配合物的热分析数据可以看出, 配合物各失重温度均较壳聚糖有所降低, 说明配位键的形成使得壳聚糖分子内或分子间的键能有所降低。

壳聚糖与壳聚糖铜配合物的 IR、UV、元素分析及热重分析结果表明, 壳聚糖与醋酸铜作用, 生成了

壳聚糖铜配合物, 在下一步的降解过程中参与反应的是壳聚糖铜配合物; 而且 IR 及热重数据还显示配合物的生成使得壳聚糖分子内或分子间的部分键能有所降低, 形成了有利于降解的优势结构。

2.2 降解结果

壳聚糖及壳聚糖铜配合物的表征结果证明配合物中存在有利于降解的优势结构, 故本文探讨了壳聚糖及壳聚糖铜配合物的降解情况, 以 H_2O_2 为氧化剂对壳聚糖及壳聚糖铜配合物进行氧化降解, 考察了不同反应时间下体系粘度的变化情况及不同铜及 H_2O_2 加入量对体系粘度变率的影响, 并用高效液相凝胶色谱法对相同条件下壳聚糖铜配合物及壳聚糖降解产物进行分子量分布测试。

2.2.1 壳聚糖铜配合物与壳聚糖降解情况对比

向壳聚糖及壳聚糖铜配合物的醋酸溶液 (0.5g 壳聚糖或配合物/30mL 1% HAc + 60mL H_2O) 加入 100 μL H_2O_2 , 室温、搅拌进行氧化降解, 每隔一定时间取样测试样品粘度, 结果如图 1: 壳聚糖直接氧化降解特性粘度变化缓慢, 24.5h 后, 特性粘度才由 940.9 $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$ 降为 375.8 $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$, 而壳聚糖铜配合物的粘度迅速下降, 3h 粘度即降低至 21.3 $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1}$, 结果表明, 配合物中铜的存在促使了壳聚糖的降解, 有报道^[6]称壳聚糖铜配合物可催化 H_2O_2 分解, 此处铜的存在导致氧化效果如此大的差异是由于改变了壳聚糖的分子结构还是促进 H_2O_2 分解所造成, 还有待于从配合物的立体结构及分子键能的计算及对 H_2O_2 分解的影响来进一步探讨。

2.2.2 Cu(II)用量对壳聚糖降解的影响

铜的存在对壳聚糖氧化降解具有明显的促进作用

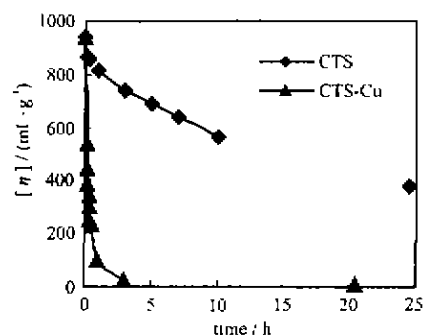


图 1 降解中 CTS 特性粘度随时间的变化

Fig. 1 $[\eta]$ of CTS for different time

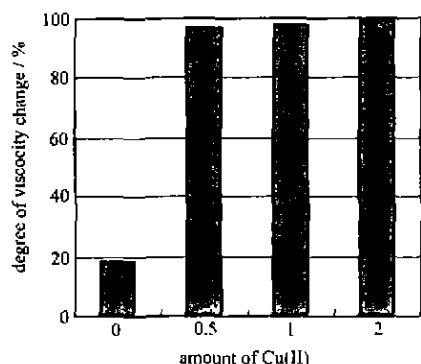


图 2 Cu(II)用量对壳聚糖降解的影响

Fig. 2 Affect of amount of Cu(II) on the

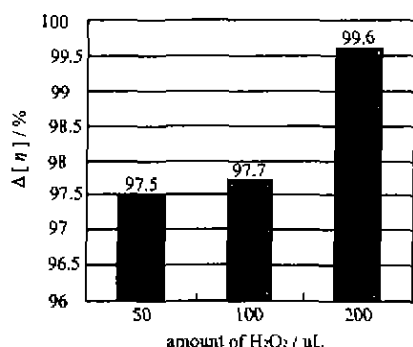
用,为此,本文对铜盐加入量对壳聚糖降解的影响进行了研究,按氨基葡萄糖残基量与金属含量为 8:1 计算金属盐的含量,以此量为 1,对其量减半或加倍分别表示为 0.5 和 2,以 100 μ L H_2O_2 对各样品均降解 3h,反应结果如图 2:不加入铜盐粘度变化率仅为 18.5%,加入醋酸铜降解速度均迅速增加,且铜盐用量对反应结果没有明显影响,粘度变化率均降至 97% 以上,这可能是在降解过程中活性铜的循环利用所致。

2.2.3 H_2O_2 用量对壳聚糖降解的影响

以 50 μ L、100 μ L、200 μ L 三个不同用量 H_2O_2 对铜盐用量为 8:1 的配合物体系进行降解,反应 3h,结果如图 3:结果显示 H_2O_2 用量对壳聚糖降解没有明显差异,可能是铜的存在有利于活性氧的重复循环利用^[7]。

2.2.4 壳聚糖降解产物的分子量分布

将降解产物脱除金属离子,用原子吸收法测定其中金属铜的含量为零。用高效液相渗透凝胶色谱分离检测脱除金属的降解产物,分析其分子量分布,

图 3 H_2O_2 用量对 $\Delta[\eta]$ 的影响Fig. 3 Affect of amount of H_2O_2 on $\Delta[\eta]$

并对未加金属的壳聚糖降解产物进行分子量分布测定,结果如图 4。图中 A 为壳聚糖铜配合物降解 4h 的产物, B 为壳聚糖降解 20h 的产物,由凝胶渗透色谱图可以看出,壳聚糖铜配合物的分子量分布窄,而壳聚糖直接降解时间长,且产物分子量分布宽。由分子量分布情况看,壳聚糖铜配合物参与的降解能在极短的时间内获得窄分子量分布的低聚壳聚糖,进一步证实壳聚糖铜配合物中存在有利于降解的优势结构。

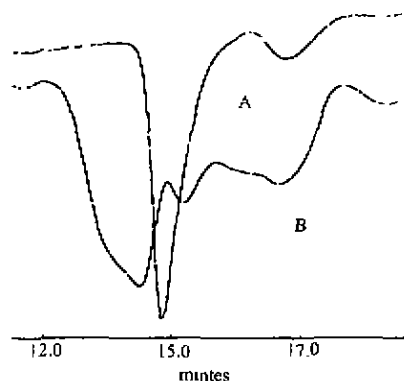


图 4 低聚壳聚糖的分子量分布

Fig. 4 MW distribution of low MW chitosan

3 结 论

对壳聚糖进行液态均相络合反应制得壳聚糖铜配合物,IR、UV、元素分析及热重分析物质等检测证实了壳聚糖铜配合物中配位键的存在,且显示壳聚糖在形成配位结构后存在有利于降解的优势构象,降解过程中粘度的变化及降解产物分子量分布情况进一步证明壳聚糖铜配合物中存在有利于降解的优势结构。在相同的降解条件下,壳聚糖铜配合物的降解速度明显高于壳聚糖,且降解产物分子量分布较壳聚糖直接降解窄。利用壳聚糖与金属形成配位中间体,制造特异性降解气氛,再对中间体进行降解处理,使得反应条件温和、降解产物分子量易于控制,避开了目前工业生产中采用的以非特异性降解过程(如酸解法、超声降解及 γ -射线辐射降解等)为机制的制备低聚水溶性壳聚糖过程所表现出的种种弊端和不足。

通过配位化学的理论将有机高分子转化为金属有机化合物的形式,使高分子链结构及分子堆积形式发生转变,形成有利于降解的优势结构,以实现对其温和、高效、控制的降解,该方法在壳聚糖降解中

的应用已证实其可行性, 其对拓宽配位化学的应用范围具有极重要的意义; 但还需对其做进一步的研究, 通过对高分子结构中具体键能变化的研究对该方法做机理上的探讨, 以更好地指导其在高分子领域的广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Okuyama K., Moguchi K., Kanenari M. et al *Structural Diversity of Chitosan and its Complexes*, *Carbohydrate Polymers.*, **2000**, 41(1), 237.
- [2] WANG Ai-Qin(王爱勤), ZHANG Yu-Ping(张余平), YU Xian-Da(俞贤达) *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1999**, 8, 32.
- [3] ZHAO Wen-Wei(赵文伟), YU Li(于 黎), ZHONG Xiao-Guang(钟晓光) et al *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1994**, 4, 31.
- [4] ZHANG Wen-Qing(张文清), CHAI Ping-Hai(柴平海), XIA Wei(夏 玮) et al *Huadong Ligong Daxue Xuebao (Journal of East China University of Science and Technology)*, **2000**, 26(4), 425.
- [5] Alain D., Noel C., *Glucosamine oligomers: 1 Preparation and Characterization*, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1989**, 11(10), 297.
- [6] Yaku F., Koshijima T. *Proceedings of the 1st International Conference on Chitin/Chitosan*, Muzzarelli R. A. A., Pariser E. R. Ed., **1978**, p386.
- [7] Shinichiro T., Yoshihisa M., Takao I. et al *Oxidative Depolymerization of Chitosan by Hydroxyl Radical*, *Biosci Biotech Biochem.*, **1996**, 60(12), 2001.

Formation of Chitosan Cu (II) Complex and Control Degradation

YIN Xue-Qiong^{1,2} ZHANG Qi^{*1} YU Wen-Xia² YANG Li-Chun² LIN Qiang²

(*Engineering College of Administering Land and Resources, Kunming Science and Engineering University, Kunming 650093*)

(*College of Science and Engineering, Huinan University, Hainan 570228*)

Complex of chitosan and Cu (II) was prepared by liquid homogenous coordination. IR, UV, elemental analysis, thermal weight analysis were conducted for the complex. The results of those analysis showed that there was coordinating band between chitosan and Cu (II), and some structure which was easy to break existed in the complex. H₂O₂ was used to degrade chitosan-Cu (II) complex and chitosan, and viscosity difference and molecular distribution of degraded products were investigated. In the same conditions, degradation velocity of chitosan-Cu (II) complex was exactly faster than that of chitosan, and the molecular distribution of the former was much more narrow than that of the latter. The results of degradation farther confirmed there was some structure which was easy to break existed in the complex, and coordinating controlled degradation for chitosan with Cu (II) was viable.

Keywords: chitosan-Cu (II) complex chitosan coordinating controlled degradation