

壳聚糖-Zr()配合物的制备及催化氧化降解的研究

丁纯梅*, 王芬华, 李 芳, 苏 云, 张德海, 沙 乐
(安徽工程科技学院生化系, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 对壳聚糖进行液态均相配合反应制得壳聚糖-Zr()配合物, 通过 AMF, IR, XRD 及 XPS 等检测证实了壳聚糖与锆离子之间配位键的存在, 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 H₂O₂ 对壳聚糖-Zr()配合物及壳聚糖进行氧化降解, 探讨相同条件下粘度的变化及降解产物的分子量分布。结果表明, 壳聚糖-Zr()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, 进一步证明壳聚糖-Zr()配合物中存在有利于降解的优势结构。

关键词: 壳聚糖; 壳聚糖锆配合物; 催化氧化

中图分类号: O636.1 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2007)02-0232-05

甲壳素在自然界中储量非常丰富, 产量仅次于纤维素, 也是迄今发现的唯一天然碱性多糖。由于分子中内外氢键的作用, 其化学性质稳定, 溶解性很差, 所以在很大程度上限制了其应用。壳聚糖的相对分子质量与它的活性相关, 尤其是壳聚糖的低聚物不仅利于吸收而且生物活性更强, 低聚壳聚糖在医药、保健食品和化妆品以及工业上有着广阔的应用前景, 因此制备低聚壳聚糖的研究成为热点^[1-3]。稀土元素独特的物理化学性质得到了广泛应用, 我国是世界上稀土矿资源最为丰富的国家^[4-6]。壳聚糖分子结构中游离的 -NH₂, -OH 具有良好的配位能力^[7,8], 可与过渡及稀土金属离子进行配位反应形成壳聚糖金属配合物, 壳聚糖金属配合物具有天然酶的一些结构特征, 如分子量较大、含有金属离子等, 控制条件可得螯合环状结构, 因而对许多化学反应(如催化过氧化氢分解、催化烯类单体聚合)都有催化的作用^[9]。

本文利用壳聚糖与 Zr()离子在均相中形成配合物, 使壳聚糖高分子链结构发生改变^[10], 形成一种有利于选择性切断壳聚糖链的特殊结构, 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。再以 H₂O₂ 对配合物及壳聚糖进行氧

化降解对比。结果表明, 壳聚糖-Zr()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, 进一步证明壳聚糖-Zr()配合物中存在有利于降解的优势结构。

1 实 验

1.1 原料和仪器

CTS 的制备及脱乙酰度的测定见参考文献 [11]。

冰醋酸(南京化学试剂一厂), 分析纯; 双氧水(国药集团化学试剂有限公司), 分析纯; 硝酸锆(北京化学试剂公司), 分析纯; 其余所用试剂皆为分析纯; CSPM4000 扫描探针显微镜(广州本原纳米仪器有限公司), 测试条件: 25 , 探针型号 CSC11 (悬臂长度 200 nm, 力常数 0.35 N·m⁻¹, 针尖曲率半径约 10 nm), 扫描范围 5 μm × 5 μm, 扫描频率 1.0 Hz; EQUINOX55 傅立叶变换红外光谱仪 Bruker(德国), KBr 压片法 Pyris-1 型热重分析仪(美国 PE 公司); T4Q 型 X 射线衍射仪(中国丹东射线仪器公司); ESCABMK 型 X 射线光电子能谱仪(英国 VG 科学仪器公司); 原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂); BSZ-100 自动部分收集器(上海沪西分析仪器厂); 721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司) 乌氏粘度计。

收稿日期: 2006-11-15; 修订日期: 2006-12-29

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金重点项目(2003kj008zd)

作者简介: 丁纯梅(1956-), 女, 安徽皖和县人, 教授

* 通讯联系人 (E-mail: whdingchunmei@163.com)

1.2 方 法

1.2.1 壳聚糖-锆()配合物(CTS-Zr())的制备

取 0.5 g 壳聚糖,溶于 50 ml 0.1 mol L⁻¹的 HAc 溶液中,溶解后加入所需量的硝酸锆溶液,搅拌,室温放置 24 h 以上,用 0.2 mol L⁻¹的 Na₂CO₃ 溶液调节 pH 为 8~9,此时 CTS-Zr()配合物析出,过滤,固体反复用重蒸水洗涤,以除去可能存在的物理吸附,备用。

1.2.2 壳聚糖-Zr()配合物及壳聚糖的氧化降解

分别称取 0.5 g 壳聚糖和壳聚糖-Zr(),加入 50 ml 0.1 mol L⁻¹的 HAc 溶液,搅拌,溶解后加入 50 ml 水稀释,在一定温度下,加入一定量的 H₂O₂ 氧化降解,至所需时间后用乌氏粘度计测量溶液的特性粘度;以同样的方法处理未配位的壳聚糖。

1.2.3 壳聚糖-Zr()产物分子量分布的测定

将配合物降解产物脱除锆离子,用原子吸收分光光度计检测锆离子浓度为零。凝胶渗透色谱柱收集溶液,721 分光光度计测量各支试管溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖-Zr()配合物的表征

2.1.1 AFM 分析 图 1(a)为壳聚糖在云母基片上形成的形貌图,(b)为壳聚糖-Zr()在云母基片上形成的形貌图,二者有显著的差异。而形成两种图形的差异最主要的原因在于形成时的表面张力及其各向异性起了重要作用,此外,涨落和驱动力也影响胶粒聚合后形成的形貌^[9]。这种生长过程有两个生长阶段:(1)沉积期间胶团簇的成核和生长;(2)沉积之后由布朗运动引起液体表面的团簇扩散和凝聚,最终形成复杂的分形凝聚体结构^[10]。

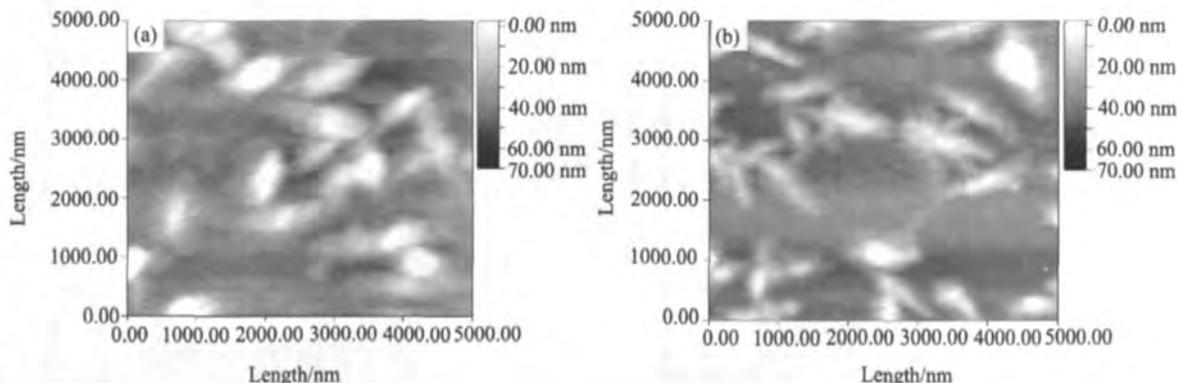


图 1 壳聚糖在云母基片上(a)和壳聚糖-Zr()在云母基片上(b)形成的形貌图

Fig. 1 Shape topography of dehydrated chitosan (a) and chitosan Zr() (b) aggregates on mica

通过分子中的氨基、羟基与 Zr()离子形成更加稳定的带正电荷的螯合物,通过静电吸引和吸附架桥使胶体凝聚成大絮凝体而沉降。所以形成的胶粒致密的多。

2.1.2 IR 分析 图 2(1)为 CTS 的红外谱图,(2)为 CTS-Zr()的红外谱图。CTS 和 CTS-Zr()配合物的主要成分骨架均为壳聚糖,所以它们的红外谱图基本相似。由图可见,壳聚糖中的 -NH₂ 和 -OH 的伸缩振动偶合形成一宽峰,吸收峰在 3444 cm⁻¹, CTS-Zr()中相应的峰在 3438 cm⁻¹,说明了 -NH₂ 或 -OH 参与配位。CTS 中伯羟基和仲羟基 C-O 伸缩振动吸收峰分别为 1030, 1078 cm⁻¹,而相对应的 CTS-Zr()中的吸收峰为 1030, 1083 cm⁻¹,表明壳聚糖中的伯羟基没有参与 Zr()的配位而仲羟基参与了配位。壳聚糖中酰胺谱带在 1631 cm⁻¹处形成一窄峰,而对应 CTS-Zr()在 1638 cm⁻¹处有一峰,可能是参与配位的 -NH₂ 和未参与配位的 -NH₂ 的吸收峰偶合而形成的。表明 CTS-Zr()配合物已经形成。1078 cm⁻¹处 c-o-c 处发生红移,键能降低,有利于降解反应的发生。

2.1.3 XRD 分析 图 3(1)为壳聚糖的 XRD 谱图,(2)为 CTS-Zr()的 XRD 谱图。由图 3 可知,壳聚糖 XRD 曲线在 10°和 20°附近有两处强结晶峰,说明壳聚糖分子内有一定的结晶区,这是分子内氢键造成的,而壳聚糖锆配合物的 XRD 曲线的两处强结晶峰明显减弱,甚至消失。说明其分子内氢键作用减少,分子间的位阻变大,表明有官能团接到壳聚糖的主链上,证明壳聚糖锆配合物已经形成。

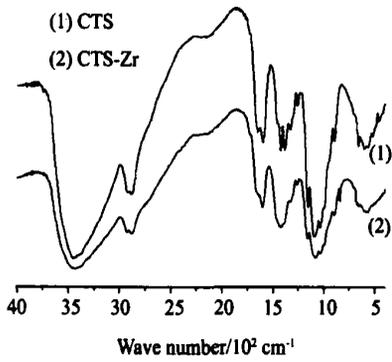


图2 壳聚糖和壳聚糖-Zr()的红外谱图

Fig. 2 IR spectra CTS and CTS-Zr()

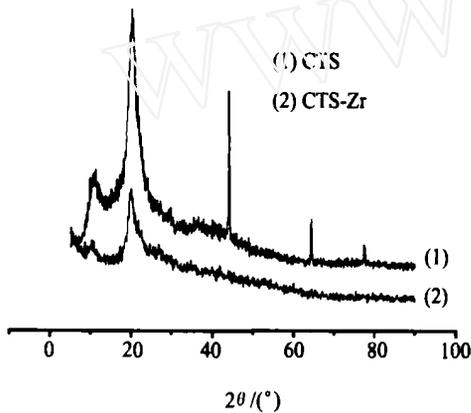


图3 壳聚糖和壳聚糖-Zr()的XRD谱图

Fig. 3 XRD spectra CTS and CTS-Zr()

2.1.4 XPS分析 表1是壳聚糖和Zr()-壳聚糖配合物表面元素电子结合能的数据。其中O, N, Zr在配位前后电子结合能均发生了变化,其中O, N的结合能变小^[11], Zr结合能变大^[12],说明在配位反应后, O, N有失去电子的趋势, Zr有明显的得到电子或共享到电子对的趋势,由此可认为是O, N提供孤对电子进入Zr的空轨道而形成配合物,进一步验证了IR分析结果。

2.2 壳聚糖-Zr()配合物与壳聚糖降解情况对比

2.2.1 温度对降解结果的对比影响 图4为不同温度壳聚糖和壳聚糖-Zr()的曲线。由图4可见壳聚糖直接氧化降解特性粘度变化缓慢,温

表1 壳聚糖和壳聚糖-Zr()的电子结合能的比较

Table 1 Comparison of binding energy of CTS and Pb()-CTS

| Samples | C | O | N | Zr() |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| CTS | 286.05 | 532.50 | 399.20 | |
| CTS-Zr() | 286.05 | 532.65 | 399.40 | 178.10 |
| Zr(NO ₃) ₄ | | | | 179.99 |

度升到45 后,特性粘度才由332.1降为286.0 g ml⁻¹,变化率是13.88%。而壳聚糖锆配合物的粘度变化迅速,在同样的温度变化区间里,变化率为66.27%。结果表明,锆的存在明显地促进了壳聚糖的降解。

2.2.2 时间对降解结果的影响 图5为不同时间壳聚糖和壳聚糖-Zr()的曲线。由图5壳聚糖直接氧化降解特性粘度变化缓慢,8 h后特性粘度变化率是26.77%。而壳聚糖锆配合物的粘度变化迅速,在同样的时间里,特性粘度变化率是69.74%。

2.2.3 氧化剂量对降解结果的影响 图6为H₂O₂用量对壳聚糖和壳聚糖-Zr()的影响。由图6可知, H₂O₂用量对壳聚糖直接氧化降解特性粘度变化缓慢,变化率是31.98%。而壳聚糖锆配合物特性粘度变化迅速,变化率为55.87%。原因可能是因为锆离子的存在有利于活性氧的重复循环利用。

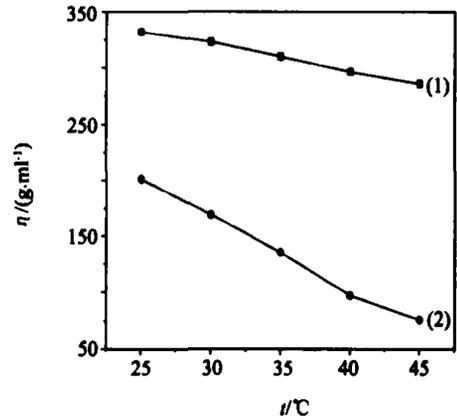


图4 不同温度壳聚糖和壳聚糖-Zr()的

Fig. 4 of CTS for different temperatures

(1) CTS; (2) CTS-Zr

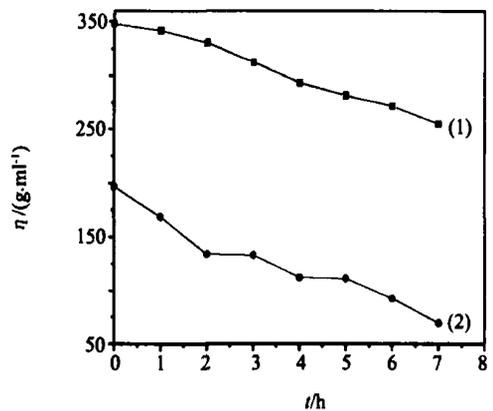


图5 不同时间壳聚糖和壳聚糖-Zr()的

Fig. 5 of CTS for different times

(1) CTS; (2) CTS-Zr

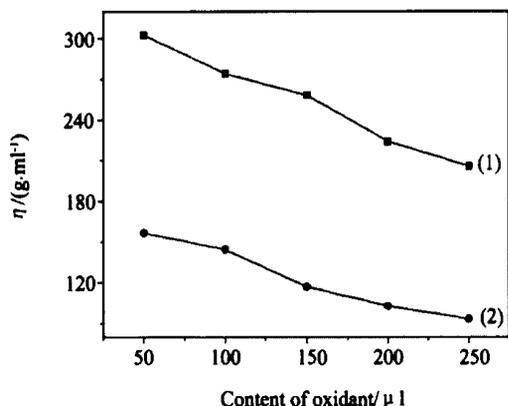


图 6 H₂O₂ 用量对壳聚糖和壳聚糖 Zr() 的影响

Fig. 6 Affect of amount of H₂O₂ on
(1) CTS; (2) CTS-Zr

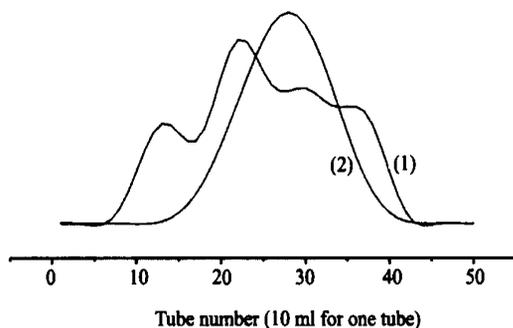


图 7 低聚壳聚糖分子量分布图

Fig. 7 MW distribution of low MW chitosan
(1) CTS; (2) CTS-Zr

2.2.4 壳聚糖氧化降解产物分子量分布 图 7 为低聚壳聚糖分子量分布图, 其中(1)为壳聚糖降解 24 h 的产物, (2)为壳聚糖锆配合物降解 4 h 的产物; 由图可以看出, 壳聚糖锆配合物的相对分子量分布窄, 而壳聚糖直接降解时间长, 且产物的分子量分布宽。由分子量分布情况看, 壳聚糖金属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壳聚糖, 进一步证实壳聚糖配合物中锆的存在有利于降解。

3 结 论

1. 通过 AMF, IR, XRD 及 XPS 等检测证实了壳聚糖与锆离子之间配位键的存在。

2. 以 H₂O₂ 对壳聚糖-Zr() 配合物及壳聚糖进行氧化降解, 比较在相同条件下两者粘度的变化及降解产物的分子量分布。表明壳聚糖-Zr() 配合物中存在有利于降解的优势结构。

参考文献:

- [1] Suzuki K, Mikami T, Okawa Y, et al. Antitumor effect of hexa-N-acetyl chitohexaose [J]. Carbohydrate Research, 1986, 151: 403.
- [2] Tokura S, Ueno K, Miyazaki S, et al. Molecular weight-dependent antimicrobial activity by chitosan [J]. Macromol Symp. Huethig Wepf., 1997, 120: 1.
- [3] 丁纯梅, 宋庆平, 孔 霞, 吴大荣, 徐阳阳, 齐永波. 壳聚糖/Pb() 模板壳聚糖膜与 Pb() 整合反应的动力学及机理探讨 [J]. 无机化学学报, 2004, 20(6): 711.
- [4] 蒋建生, 杜红林, 张文勇. 电负性、原子半径与稀土永磁材料 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21(3): 287.
- [5] 闻 雷, 孙旭东. 碳酸盐前驱物制备 Y₂O₃ 赵细粉及透明陶瓷 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 166.
- [6] 钱九红, 李国平. 中国稀土产业的发展现状 [J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 813.
- [7] 丁纯梅, 陈宁生, 李 倩, 张志国, 齐永波. 壳聚糖和 Ag() 空位壳聚糖膜与 Ag() 的整合反应 [J]. 应用化学, 2005, 22(3): 312.
- [8] Hutadilok. Carbohydr. Res., 1995, 268: 143.
- [9] 尹学琼, 张 歧, 于文霞, 杨丽春, 林 强. Cu() 对壳聚糖的配位控制降解 [J]. 无机化学学报, 2002, 1(1): 87.
- [10] 丁纯梅, 宋庆平, 欧阳明, 吴 琦. 甲壳素高脱乙酰壳聚糖的制备 [J]. 化学与粘合, 2003, 3: 174.
- [11] 陈益清, 孙多先, 孙绵方. 海藻酸-壳聚糖-海藻酸离子取代凝胶改性研究 [J]. 应用化学, 2002, 19(7): 677.
- [12] 隋卫平, 陈国华, 杨 爽, 王宗春. 羧甲基壳聚糖与表面活性剂的相互作用 [J]. 青岛海洋大学学报, 2001, 31(2): 263.
- [13] 丁纯梅, 宋庆平, 王岚岚. 壳聚糖吸附 Cd²⁺ 的机理 [J]. 应用化学, 2003, 20(2): 203.
- [14] Baba Y, Sasaki T A, Takanol. J. Vac. sci. Technol. 1988, A6: 2945.

Preparation of Complexes of Chitosan with Zr() and Catalysis Oxidizing Degradation

Ding Chunmei^{*}, Wang Fenhua, Li Fang, Su Yun, Zhang Dehai, Sha Le (*Department of Biochemistry Engineer Anhui University of Science and Technology, Wuhu 241000, China*)

Abstract: Coordination compound of chitosan (CTS) with zirconium was prepared by the liquid homogeneity reaction. It was characterized by atom force microscope (AFM), infrared spectrum (IR), X-ray diffraction spectrum (XRD) and X-ray photoelectron spectrum (XPS), which confirm the formation of coordination bonds between chitosan and zirconium ions. Hydrogen peroxide was used to degrade CTS-Zr() and CTS to examine

the viscosity variety and molecular weight distribution of degraded products under the same condition. The results showed that the degradation speed of CTS-Zr() was much faster than that of CTS, and the molecular weight distribution of degraded products was much more narrow, which suggest that the structure of the complexes was favorable to degradation.

Key words: CTS-Zr() complex; chitosan; coordinating controlled degradation

www.spm.com.cn