

壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附研究(下)

孙胜玲^{1,2}, 王 丽^{1,2}, 吴 瑾^{1,2}, 王爱勤^{1*}

(1 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:壳聚糖是一种天然高分子,在其分子结构的重复单元中有一 NH_2 和一 OH ,因而对金属离子有较好地吸附和配位能力。本文较全面的综述了壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附性能,简述了它们与金属离子形成配合物的结构及吸附机理。其中下篇主要讲述了壳聚糖及其衍生物与金属离子形成配合物后的结构以及吸附机理,并对其发展前景作了展望。

关键词:壳聚糖;衍生物;金属离子;结构;吸附机理

3 吸附机理的研究

关于壳聚糖对金属离子的吸附机理已经被广泛研究。Muzzarelli^[101]认为壳聚糖与金属离子作用是通过离子交换和螯合发生结合的。Piron 和 Domard^[102]利用放射性元素 ^{85}Sr 研究了壳聚糖的氨基与碳酸锶离子对 Sr^{2+} 、 CO_3^{2-} 之间形成的三元络合物的结构。Bodek 和 Kufelnicki^[103]根据计算机程序 SUPERQUAD 得出 Co^{2+} 与壳聚糖中氨基及羟基络合,而 Zn^{2+} 只与氨基配位。Domard^[104]用 CD 法推出 Cu^{2+} 与壳聚糖生成 $\text{Cu}(\text{II})(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$ 络合物。Tsezos^[105]利用 IR、MS 和 EPR 说明铈与壳聚糖的络合点为氨基的氮原子,Guibal 等^[106]用 IR、CP-MAS、 ^{13}C -NMR 及反射光谱法证实吸附机理涉及氨基。由于制备方法不同,有关吸附机理的解释也不尽相同。

3.1 机理

壳聚糖对金属离子有较高的亲和力主要是因为大量氨基的存在,所以壳聚糖及其衍生物对金属离子的吸附机理主要依赖于氨基的质子化和金属离子的特性。在 pH 接近中性的溶液中,自由氨基可螯合吸附金属离子,主要是螯合机理;而在酸性溶液中,受到质子化氨基的限制金属离子与质子化氨基通过离子交换被吸附。Navarro 等系统研究了壳聚糖及其衍生物对镉(II)、钒(V)、钼(VI)的吸附机理,并且认为阴离子价态越高,越易被吸附^[107]。

有机配体的存在也会影响壳聚糖对金属离子的吸附。以铜离子为例,若溶液中存在柠檬酸(L^-),该有机配体对铜离子的螯合作用会改变壳聚糖吸附铜离子的机理。在酸性溶液中, L^- 与 $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}^{2-}$ 竞相与质子化氨基反应,pH 小于 3 时,由于解离的自由配体 L^- 占优势, CuL^- 和 $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}^{2-}$ 很少,壳聚糖对铜离子的吸附量很低;pH 大于 3 时,由于解离的自由配体 L^- 很少, $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}^{2-}$ 占优势,质子化的氨基通过静电吸引吸附 $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}^{2-}$,所以对铜离子的吸附量逐渐增大,直至 $\text{pH}=4.5\sim 5.5$ ^[108]。

Inaki 等^[109]认为壳聚糖吸附 Cu^{2+} 的机理是通过其表面 NH_2 及其邻近的一 OH 与 Cu^{2+} 进行络合反应从而吸附了 Cu^{2+} 。王志华等^[110]用 X 射线光电子光谱法测定了壳聚糖和壳聚糖- Cd^{2+} 络合物表面 C、O 及 N 原子的结合能及组成,研究了壳聚糖与镉离子的作用机理,氮原子的化学位移表明氨基是吸附活性基团,由化学分析和 XPS 得到参与吸附的 N/Cd 值为 1.6,存在物理吸附和化学吸附,在化学吸附中两个 N

基金项目:甘肃省自然科学基金(ZS021-A25-010-Z);

作者简介:孙胜玲(1976—),女,博士研究生,主要从事功能高分子的研究;

* 通讯联系人,Tel:0931-4968118;E-mail: aqwang@ns.lzb.ac.cn

与一个 Cd 络合,其络合吸附的机理为:

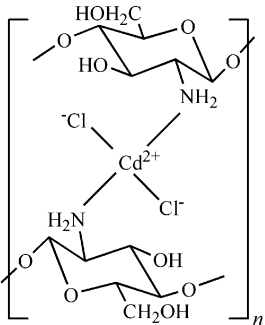


图 15 壳聚糖吸附镉离子的机理

Figure 15 15 Adsorption mechanism of Cd(II)

郝志峰等^[111]将壳聚糖制成膜后浸泡在含有金属离子 Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 的溶液中得到相应的复合物。根据光谱中官能团特征频率的位移和 XPS 谱中元素结合能的变化,认为 Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 与壳聚糖膜的吸附机理包括物理吸附和化学吸附,其中化学吸附是通过壳聚糖表面部分—NH₂ 提供孤对电子和金属离子形成配位键。

彭长宏等^[112]认为水不溶性接枝羧基壳聚糖(CTCA)对金属离子的吸附以螯合作用为主,其吸附机理与 CTCA 的结构密切相关,吸附过程如下:

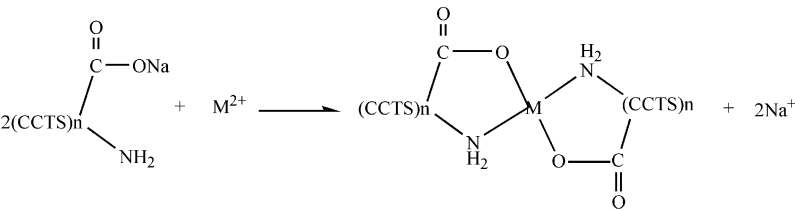


图 16 CTCA 与金属离子的螯合吸附机理

Figure 16 Chelation mechanism of CTCA

唐兰模等^[20]初步探讨了壳聚糖吸附铬(VI)的机理,通过紫外和红外光谱研究表明:壳聚糖中—NH₃⁺ 与 Cr₂O₇²⁻ 的吸附作用主要是以氢键形式存在的静电吸引力。他将吸附反应设想为:

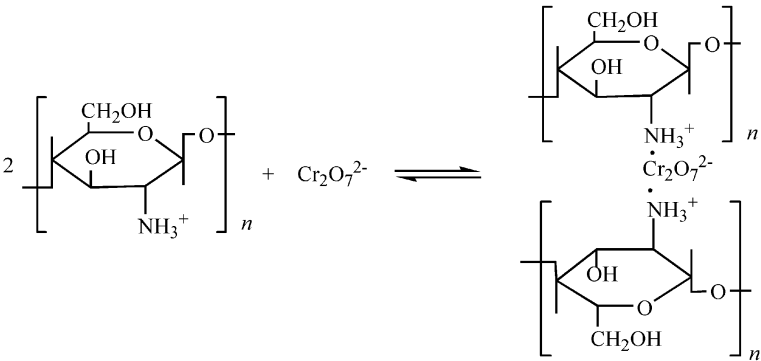
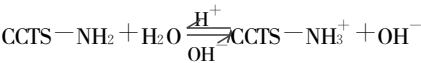


图 17 静电吸引机理

Figure 17 Electrostatic attraction mechanism

吴炜等^[113]认为交联壳聚糖对 W(VI)的吸附就像对 Cr(VI)、Se(VI)和 Mn(VII)^[114] 一样,是物理吸附。交联壳聚糖(CCTS)中的游离氨基(—NH₂)在酸性介质中离解平衡式为:



在稀酸溶液中 W(VI)主要以阴离子形式存在,因而带正电荷的交联壳聚糖可通过静电吸附作用吸附溶液中的 W(VI),是物理吸附。

在较低浓度时,壳聚糖对大部分金属离子的吸附符合 Langmuir 吸附等温线方程,鲁道荣认为壳聚糖

吸附 Cu^{2+} 是单电子层吸附, 吸附过程中 H^+ 与 Cu^{2+} 发生竞争反应, 溶液偏中性时有利于吸附, 偏酸性时有利于脱附^[115]。

张秀军等^[15]研究了壳聚糖对 Fe^{2+} 的吸附性为, 通过研究其光谱性能, 元素分析和热分析结果, 采用常用的 22 种机理函数, 对非等温动力学数据进行了线性回归拟合处理, 求得了配合物主要分解阶段热动力学最可几机理函数和动力学参数。认为壳聚糖与 Fe^{2+} 之间发生了配位作用, 其吸附行为可用 Langmuir 单分子层吸附机理解释, 且求得吸附表观活化能为 20.23 kJ/mol。

3.2 结构

关于壳聚糖与金属离子配合物的结构, 金属离子不同所形成的结构不同, Piron 和 Domard^[116] 提出有两种形式的壳聚糖-金属络合物, 一种为分子内或分子间桥式络合物, 另一种为金属离子与壳聚糖链中一个氨基络合的悬挂式, 他们认为铈酰离子与壳聚糖的作用属于后者。

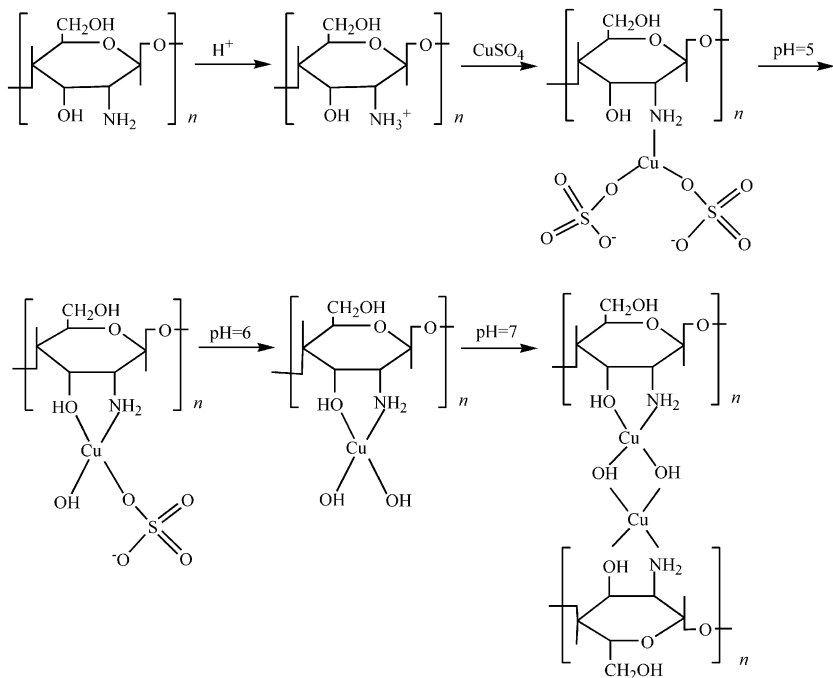


图 18 不同 pH 值下壳聚糖-铜(Ⅱ)的结构

Figure 18 Structures of CTS-Cu(Ⅱ)

王爱勤^[117]在均相条件下研究壳聚糖与 CuSO_4 配位作用, 提出了在不同 pH 值时 CTS-Cu 的可能结构, 随着 pH 值的升高, 壳聚糖分子中的羟基参与配位, 至 pH=5 时, 稀碱中的一个羟基也参与配位, pH=6 时, 稀碱中的两个羟基参与了配位, pH=7 时, 两个羟基转变为 1:1 桥羟结构, 如图 18 所示。

Wang 等^[14]通过选用不同的壳聚糖与硫酸锌的原料比, 得到不同结构的化合物, 并且给出了其中三种配合物的结构(见图 19), 这些壳聚糖-锌化合物有良好的抗菌活性, 尤其是对于大肠杆菌和棒状杆菌。

Guan 等^[13]用 XPS、IR、热分析、电导率等方法确定了壳聚糖与 $\text{Co}(\text{Ⅱ})$ 的配位情况, 他认为钴离子和两个糖残基结合形成高自旋的聚合物(见图 20), 另外该聚合物在 Na_2SO_3 溶液中产生自由基选择催化 VAc 的聚合反应。

壳聚糖与金属离子配合物的制备方法不同, 其结构也不同。以壳聚糖-钡化合物为例, 共沉淀法制得的化合物很可能是螯合结构, 而吸附法制得的化合物则是一个钡离子与两个壳聚糖氨基配位, 这一点得到 Kramareva 等的证明^[118]。

4 展望

壳聚糖是一类重要的天然高分子, 通过化学改性可赋予各种功能性, 所以它与大多数金属离子可形成配合物。目前, 壳聚糖及其衍生物金属配合物已经在催化加氢、催化聚合和膜的渗透性等方面得到了

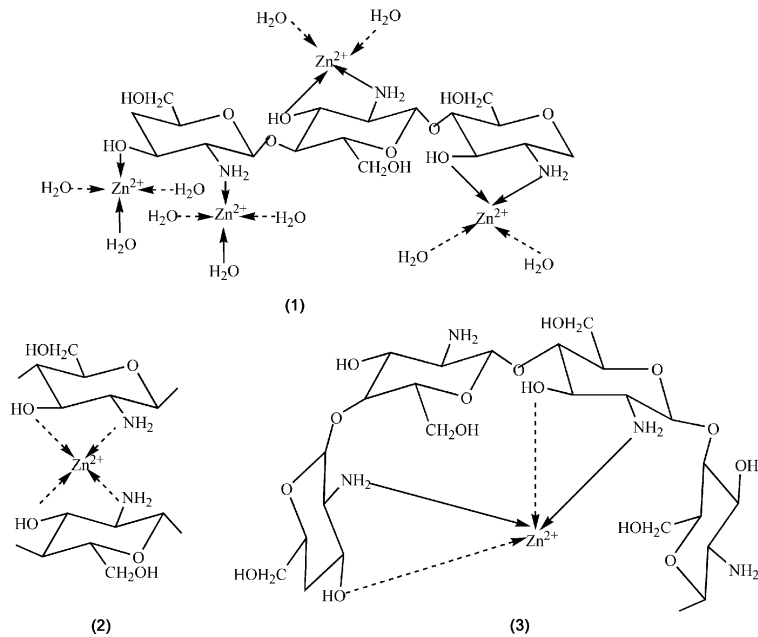


图 19 壳聚糖-锌(Ⅱ)的结构式

Figure 19 Structures of CTS-Zn(Ⅱ)

广泛研究^[119~123],作为吸水剂、食品添加剂、解毒去毒剂和抗菌剂等方面也得到了初步应用。如 Cu(Ⅲ)-CTS 可作为甲基丙烯酸与壳聚糖接枝共聚的引发剂^[119],Cu²⁺-CTS 膜可作为尿素的良好吸附剂^[120,121],壳聚糖冠醚-Ag⁺具有抑菌作用^[122],壳聚糖与 β-磷酸三钙(β-TCP)反应,可得到具有骨骼修复能力的复合材料等^[123]。但与其它高分子金属配合物相比,在构效关系等方面值得深入研究。

目前壳聚糖及其衍生物金属配合物的制备,绝大多数反应是以非均相为主。由于壳聚糖分子中存在分子间和分子内氢键,对配位反应会产生一定的影响,形成的配合物往往是非计量的。而在均相配位反应中,壳聚糖溶于酸后几乎呈无定形态,易发生配位反应,且在一定的 pH 值下有固定的配比。因此,系统展开均相条件下壳聚糖及其衍生物金属配合物的研究,对于定量研究构效关系具有重要意义。

目前对壳聚糖及其衍生物与金属离子的配位研究尚未形成一套完整的理论体系,在壳聚糖及其衍生物金属配合物的报道中,多以应用为主,虽涉及了机理和结构的研究,但缺乏系统性和理论性。尽管高分子配体与金属形成配合物后结构复杂,但随着现代分析测试手段的不断发展,金属配合物由定性向定量发展已是必然趋势。深入系统地探索壳聚糖及其衍生物金属配合物的结构和反应机理,必将为它们在酶载体、细胞固化、聚合试剂、催化聚合等方面的应用提供理论依据。

壳聚糖及其衍生物与金属离子吸附研究的应用化已经取得了一定的进展,但是这对于取之不尽、用之不竭的壳聚糖资源来说,还是显得比较缓慢。随着对壳聚糖及其衍生物与金属离子吸附研究的深入,必将拓宽它们的应用领域。

壳聚糖是一种再生资源,从资源的综合利用和可持续发展的角度看,今后应加强该方面的基础和应用研究,也需进一步加强产学研的联合。壳聚糖及其衍生物与金属离子配位研究与应用,作为交叉领域和交叉学科,今后应在综合不同学科的基础理论和工艺技术甚至应用前景的基础上,进一步开拓新的研究方法,加快商品化的步伐,为该物质的循环利用提供源头创新。

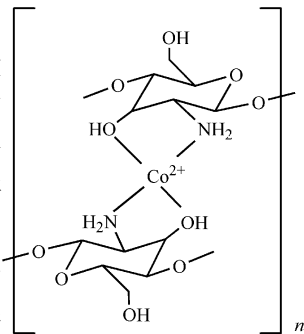


图 20 壳聚糖-钴(Ⅱ)结构式

Figure 20 Structure of CTS-Co(Ⅱ)

参考文献:

- [101] Muzzarelli R A A, Rocchetti R, Muzzarelli M G. *Separ Sci Technol*, 1978, 13:263~269.
- [102] Piron E, Domard A. *Int J Biol Macromol*, 1998, 23:113~114.
- [103] Bodek K H, Kufelnicki A. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57:645~651.
- [104] Domard A. *Int J Biol Macromol*, 1987, 9:98~102.
- [105] Tsezds M. *Biotechnol Bioeng*, 1983, 25:2025~2029.
- [106] Guibal E, Milot C, Etteradossi O, et al. *Int J Biol Macromol*, 1999, 24:49~53.
- [107] Navarro R, Guzman J, Saucedo I, et al. *Macromol Biosci*, 2003, 3:552~561.
- [108] Guzman J, Saucedo I, Revilla J, et al. *Int J Biol Macromol*, 2003, 33:57~65.
- [109] Inaki Y, Otsuru M, Takemoto K. *J Macromol Sci; Chem*, 1980, A14(3):823~824.
- [110] 王志华, 王书俊, 黄毓礼. *分析实验室*, 2001, 20(6):14~16.
- [111] 郝志峰, 杨阳, 余坚. *光谱实验室*, 2003, 20(6):799~802.
- [112] 彭长宏, 汪玉庭. *环境科学*, 1998, 19(5):29~33.
- [113] 吴炜, 肖玫, 钱沙华, 等. *分析科学*, 2002, 18(5):361~364.
- [114] Xue A F, Qian S H, Huang G Q, et al. *Analyst*, 2001, 126:239~241.
- [115] 鲁道荣. *安徽化工*, 1998, 94(4):29~30.
- [116] Piron E, Domard A. *Int J Biol Macromol*, 1998, 22:33~39.
- [117] Wang A Q, Shao S J, Zhou J. *Acta Polym Sin*, 2000, (3):297~300.
- [118] Kramareva N V, Stakheev A Y, Tkachenko O P, et al. *J Mol Catal A; Chem*, 2004, 209:97~106.
- [119] Liu Y H, Liu Z H, Zhang Y Z, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89:2283~2289.
- [120] Liu J H, Chen X, Shao Z Z, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90:3457~3458.
- [121] Zhou Y G, Yang Y D, Guo X M, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89:1520~1523.
- [122] Yi Y, Wang Y T, Liu H. *Carbohydr Polym*, 2003, 53:425~430.
- [123] Kuo S M, Chang S J, Chen C J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89:3897~3904.

Progress in the Research on Metal Complexation of Chitosan and its Derivatives

SUN Sheng-ling^{1,2}, WANG Li^{1,2}, WU Jin^{1,2}, WANG Ai-qin^{1*}

(¹ Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Chitosan has very useful functional groups such as hydroxyl, amine and acetamide groups, so it can interact with transition metal ions. In this part, the review is a closer look at the adsorption mechanism and structures on metal complexes of chitosan and its derivatives. Based on current research, some new and futuristic approaches are thoroughly discussed.

Key words: Chitosan; Derivatives; Metal ions; Structure; Adsorption mechanism