

壳寡糖锌(Ⅱ)配合物的合成与结构表征

田金花, 杨 华*, 迟光伟, 黄爱民, 王立升

(广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要:以壳寡糖(COS)为配位体, 锌(Ⅱ)离子为配位离子, 在均相反应条件下合成了壳寡糖锌(Ⅱ)配合物(COS-Zn), 并优化了配合物的合成条件。利用红外光谱法(FT-IR)、差热分析法(DTA)和元素分析(EA)进行结构表征, 并对配位机理进行了初步探讨。

关键词:壳寡糖; 壳寡糖锌(Ⅱ)配合物; 合成; 表征

壳寡糖(chitooligosaccharides)是壳聚糖通过化学法、酶法等解聚而成的低分子壳聚糖, 一般由 2~50 个糖单元通过糖苷键连接而成, 不仅水溶性大, 而且具有多种生物学功能, 包括抗肿瘤性、抗菌性、抗氧化性以及降血脂性等, 壳聚糖分子中含有一NH₂ 和—OH, 是金属离子的好配体, 因此它可以配合 Fe²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Zn²⁺ 等离子^[1], 有效地捕集或吸附溶液中的金属离子。近年来, 关于壳聚糖配合物的报道不断涌现, 其中包括对壳聚糖锌(Ⅱ)配合物的合成条件^[1]、吸附动力学^[2]、抗菌性能^[3]、防腐性能^[4]的研究, 而尚未见有关壳寡糖锌(Ⅱ)配合物的报道。由于目前的补锌剂(如葡萄糖酸锌、硫酸锌)不利于人体吸收, 而壳寡糖由于具有良好的水溶性和生物相容性, 易穿透细胞被吸收。因此, 本课题对壳寡糖锌(Ⅱ)配合物的合成进行了研究, 为壳寡糖锌(Ⅱ)配合物作为一种具有良好生物利用度的补锌剂, 进而成为具有多功能的保健药品提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

1.1.1 主要仪器

Nicolet NEXUS 470 FTIR 红外光谱仪

美国尼高力仪器公司

PHS-25 型实验室 PH 计

上海智光仪器仪表有限公司

STA409PC 综合热分析仪

德国耐驰仪器有限公司

Series11 2400 型 CHNSO 分析仪

PerkinElmer 公司

1.1.2 试剂 壳寡糖(粘均分子量<3000, 脱乙酰度 90%, 济南海得贝海洋生物工程有限公司)、氯化锌(ZnCl₂, 广东汕头市西陇化工厂 AR)、乙二胺四乙酸钠(广东达濠精细化学品公司 AR)、络黑 T(天津市大茂化学试剂厂 AR)、浓盐酸(成都市科龙化工试剂厂 AR)。

1.2 方法

1.2.1 壳寡糖锌(Ⅱ)配合物的制备 称取 1.0g 壳寡糖粉末, 置于 25mL Zn²⁺ 溶液(0.5 mol·L⁻¹)中, 用 0.1mol·L⁻¹ 盐酸调节溶液 pH 值, 于恒温磁力搅拌器中加热反应, 反应一定时间后, 将反应液倒入烧杯中, 加入无水乙醇沉淀、过滤, 滤渣先以 70%乙醇洗去没有络合的 Zn²⁺ 和壳寡糖, 然后以无水乙醇洗涤数次以便干燥, 于真空干燥箱中干燥得浅褐色的壳寡糖锌(Ⅱ)配合物产品。

1.2.2 Zn²⁺ 含量的测定 使壳寡糖锌(Ⅱ)配合物沉淀后, 经抽滤所得滤液, 利用络合滴定法滴定, 以络黑 T 为指示剂, 用 EDTA 滴定滤液中为配合的 Zn²⁺, 求得配合物中 Zn²⁺ 的含量, 根据吸附前后溶液中 Zn²⁺ 浓度的变化, 按下式计算其吸附量: $Q = 65(V_0C_0 - VC)/W$ 其中 Q 为吸附量(mg·g⁻¹), V₀、V 分

基金项目:广西自然科学基金(桂科自 0832031)资助;

作者简介:田金花(1983—), 女, 湖南株洲人, 硕士研究生;

* 通讯联系人: E-mail: yanghua6316@sina.com.

别为吸附前后 Zn^{2+} 溶液的体积(mL), C_0 、 C 分别为吸附前后 Zn^{2+} 溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 65 为锌的相对原子质量, W 为壳寡糖的质量(g)。

1.2.3 溶液 pH 值对反应的影响 称取 1.0g 壳寡糖粉末, 置于 25mL Zn^{2+} 溶液中, 在相同的温度和反应时间下, 调节不同的 pH 值, 测定溶液中 Zn^{2+} 的残余浓度, 以吸附量为纵坐标, pH 值为横坐标绘制曲线。

1.2.4 吸附动力学实验 称取 1.0g 壳寡糖粉末, 置于 25mL Zn^{2+} 溶液中, 调节 pH=2.8, 分别在不同温度下于恒温磁力搅拌器中反应, 测定不同反应时间溶液中 Zn^{2+} 的残余浓度, 绘制吸附动力学曲线。

1.2.5 红外光谱的测定 用傅里叶红外光谱仪测定壳寡糖以及壳寡糖锌(II)配合物的红外光谱, KBr 压片。

1.2.6 差热(DTA)和热重(TG)分析 用综合热分仪对壳聚糖和壳寡糖及磷酸化产物进行差热分析和热重分析, 实验条件为氮气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测定量程 $0\sim 500^\circ\text{C}$ 。

1.2.7 元素分析 用元素分析仪分别检测样品中碳、氢、氮元素的质量百分含量, 分析误差为 0.3%。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对壳寡糖吸附量的影响

不同 pH 值对壳寡糖吸附量的影响如图 1 所示:

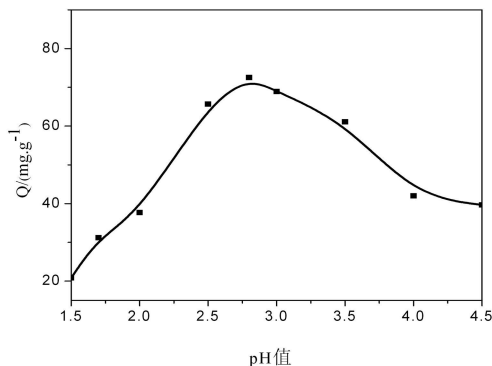


图 1 pH 值对壳寡糖吸附量的影响

Figure 1 Effect of adsorptive capacity of COS by pH

图中的实验结果表明:溶液的 pH 值对吸附量有较大的影响,在酸性条件下,因为 Zn^{2+} 主要是与壳寡糖的 $-\text{NH}_2$ 进行配位,而 pH 值较小时 $-\text{NH}_2$ 容易被质子化,失去了对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的螯合作用,当 pH 值接近中性时, Zn^{2+} 容易生成白色絮状沉淀,故 pH 值控制在 2.8 为最佳。

2.2 壳寡糖对 Zn^{2+} 吸附动力学研究

研究不同时间壳寡糖对 Zn^{2+} 的吸附行为,所得吸附动力学曲线如图 2 所示:

从图中结果表明壳寡糖对 Zn^{2+} 的吸附具有较好的动力学性能,且反应时间与反应温度之间存在如下关系式: $Q = Q_0 + A e^{-t/b}$ 在不同的温度下, Q_0 、 A 、 b 为不同的常数值。根据此式我们可以求出在一定温度范围内到达饱和和吸附量的时间。

2.3 配合物的红外吸收光谱分析

由图 3 可知两者的红外吸收光谱大体上类似,因为两者的主要成分均为 COS。但配位反应后 COS 原位于 3416.93cm^{-1} 处的氨基及羟基的 $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 重叠峰的伸缩振动吸收峰移至 3407.59cm^{-1} , 且吸收峰变平坦,说明 COS 中的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 可能参与了配位反应; COS 原位于 1630.39cm^{-1} 处的 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰向低频移至 1621.06cm^{-1} 处, 位于 1311.64cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰移至 1309.72cm^{-1} 处, 而 COS 中原位于 1083.07cm^{-1} 处伸羟基的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动吸收峰移至 1075.30cm^{-1} 处,这进一步说明 COS 中的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 参与了与 Zn^{2+} 的配位反应。

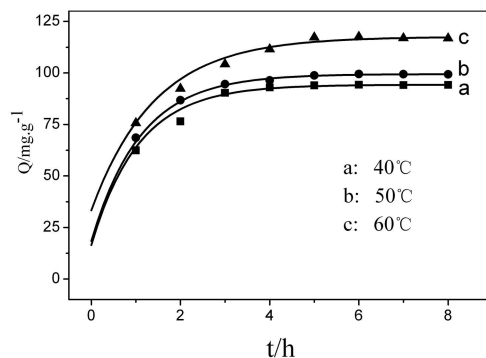
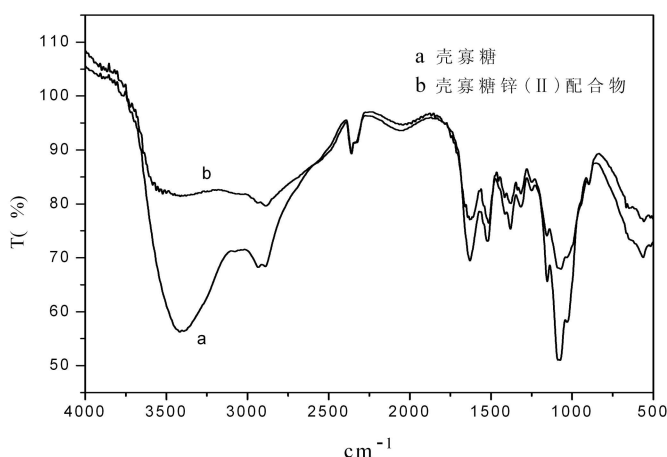
图2 不同温度下壳寡糖对 Zn^{2+} 的吸附率Figure 2 The Zn^{2+} adsorption rate of COS under different temperature

图3 COS 和 COS-Zn 的红外光谱

Figure 3 The Infrared spectrum of COS and COS-Zn

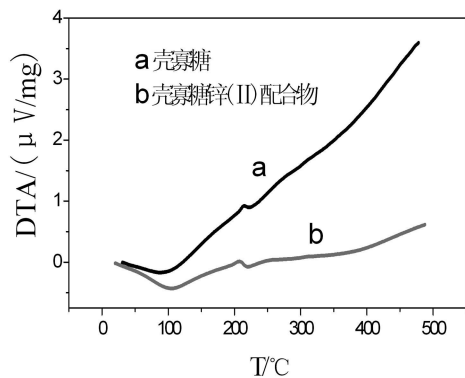


图4 COS 和 COS-Zn 的差热分析

Figure 4 The differential thermal analysis of COS and COS-Zn

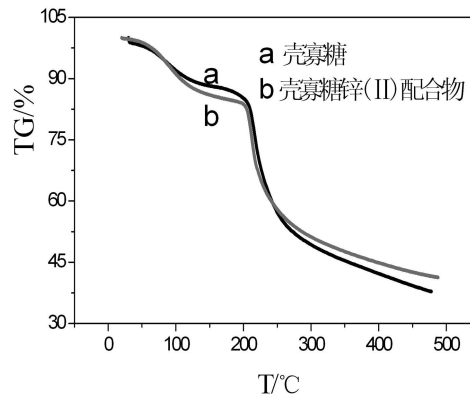


图5 COS 和 COS-Zn 的热重分析

Figure 5 Thermogravimetric analysis of COS and COS-Zn

2.4 配合物的差热分析和热重分析

壳寡糖中含有的孤对电子活性基团 NH_2 和 OH 进行配位作用后,可以改变聚合物的部分化学键性质和原子之间的相互作用,也可以改变它们稳定的空间构象^[5]。由图4可知,壳寡糖在升温受热情况下有两个吸热峰,前面的是其失去吸附水后产生的吸热峰,而 227°C 为主链断裂所产生,壳寡糖锌(II)配合物则在 217°C 产生主链断裂的吸收峰,配合物中该峰向低温移动 10°C ,说明配位作用后糖链断裂所需能量降低。从图5中可以得出两种物质的热稳定性^[5]壳寡糖>壳寡糖锌(II)配合物,即壳寡糖配位作用后相对热稳定性降低了。综合差热分析可以得出壳寡糖锌(II)配合物热裂解所需能量降低,热稳定性也降低了。

2.5 元素分析

表 1 COS 和 COS-Zn 的元素分析

Table 1 Mass fraction of elements of Zn(II) complexes

	C (%)	H (%)	N (%)
COS	33.903	10.064	6.007
COS-Zn	28.779	7.473	5.157

从表 1 中可知,从壳寡糖及其配合物中的 C、H、N 三种元素的百分含量可以看到: COS 除了 C、H、N 占 50.0%外,氧元素 50.0%,在 COS-Zn 中,假定在吸附氯化锌时无杂质,则当吸附 Zn^{2+} 后,氧元素与 C、H、N 的比例近似不变,四种元素占 82.8%,则锌离子的吸附量为 17.2%。壳寡糖脱乙酰度为 90%,壳寡糖中含 NH_2 结构单元分子量为 162,含酰胺基的结构单元为 204(忽略壳寡糖端基),则平均分子量为 166.2。以误差最小的碳元素计算,元素分析测定壳寡糖分子量为 219.5,假定壳寡糖除了含水外,不含有其它物质,根据 C %,计算壳寡糖每个结构单元中约含有 3 分子水,则理论分子量为 220.2,由于壳寡糖在测试前已经干燥,因此水为结合水。为了便于分析锌离子与壳寡糖的分子结构,假定络合物中仍含有 3 分子水,分子量为 220,重量分数为 82.8%;由于锌离子与壳寡糖络合,氯离子作为配位基团,1 个锌离子和 2 个氯离子的原子量之和为 135,重量分数为 17.2%,将其换算为摩尔比,则壳寡糖与锌离子摩尔比为 3:1,这种结果与完全脱乙酰化的壳聚糖与锌离子作用相一致^[6]。由于在计算时存在一些假定,因此以上结论尚待进一步验证。

3 结论

壳寡糖由于具有生物可降解性、生物相容性、无生物毒性等优点使其具有极高的医用价值,而分子上含有一 NH_2 和 OH 等活性基团,易与金属进行螯合而形成金属配合物。本课题组首次合成了 COS- Zn^{2+} 配合物,优化了合成工艺,通过红外光谱分析、差热分析和元素分析,得出 COS 中的一 NH_2 , OH 参与了配位反应,且壳寡糖锌(II)配合物糖链断裂所需的能量减少,热稳定性能降低。通过 COS 对 Zn^{2+} 的吸附动力学研究,结果发现随温度的升高,吸附量逐渐增大,表明 COS 吸附 Zn^{2+} 的过程是吸热的,这为新型补锌剂药的研制与筛选提供了一定的理论研究基础。COS- Zn^{2+} 配合物的结构初步认为 COS 与 Zn^{2+} 摩尔比为 3:1,其生理活性有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 李家宁,段新芳,王新爱,等.西北农林科技大学学报,2007,35(5): 231~234.
- [2] Ding P, Huang K L, Li G Y. Int J Biol Macromol, 2006, 39: 222~22.
- [3] Wang X H, Du Y, Liu H. Carbohydr Polym, 2004, 56: 21~26.
- [4] 段新芳,孙芳利,朱玮,等.林业科学,2004,40(6): 138~143.
- [5] 曾幸荣.高分子近代测试分析技术.广州:华南理工大学出版社,2007,5~29.
- [6] 王爱勤,周金芳,俞贤达.高分子学报,2000,6: 688~691.

Synthesis and Characterization of Chitooligosaccharides-Zinc Complex

TIAN Jin-hua, YANG Hua*, CHI Guang-wei, HUANG Ai-min, WANG Li-sheng

(Institute of Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Chitooligosaccharides-Zinc Complex (COS-Zn) was synthesized through the homogeneous reactions with Chitooligosaccharides (COS) as a ligand, Zinc ion as a coordinated ions, and the synthesis process was optimized. Its structure was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), differential thermal analysis (DTA) and elemental analysis (EA), and the coordination mechanism was discussed.

Key words: Chitooligosaccharides; Chitooligosaccharides-Zinc Complex; Synthesis; Characterization