锌与甲壳胺络合物的制备

陈 盛* 林 曦 郑彬华
(福建师范大学高分子研究所 福州 350007)

关键词 甲壳胺,锌,络合物,制备

甲壳胺是甲壳素(2-乙酰氨基-β-1,4-葡聚糖)脱乙酰基后的产物,学名为 2-氨基-β-1,4-葡聚糖,目前主要从虾、蟹壳中提取. 这的用途很广,涉及诸多领域[1]. 甲壳胺有杀菌、抑菌、消炎、促进伤口愈合的功能,有降低胆固醇,增强免疫力,体内排毒,防治胃溃疡和胃酸过多等功能,它对人体细胞无毒,且有亲和性,不与体液反应,也无抗原抗体反应,国内外已有许多报道[2]. 本文报道克服甲壳胺只能溶于弱酸溶液的缺点,将其氧化降解成水溶性低聚物后,作为锌的配体,探讨二者络合的条件及所形成络合物的一些性质,以期能为人体补锌提供新的途径. 为这种集锌与甲壳胺功能为一体的生物多糖锌的研究开发做些基础工作,这在国内外尚未报道.

蟹虾壳洗净晒干,自制甲壳胺[3]. 显色剂:二硫腙,硫酸锌,氢氧化钠,盐酸,硼砂,丙酮等均为分析纯.

日本岛津 LC-6A 高效液相色谱仪(Diol-150 柱),以葡萄糖为标样,二次蒸馏水为流动相;美国 PE-577 型红外光谱仪,KBr 压片;日本岛津 UV-2201 紫外可见自动扫描仪;北京第二光学仪器厂 IF_2 型原子吸收光谱仪.

一定量自制甲壳胺(含水 8.6%,灰份 0.23%,不溶物 0.2%,脱乙酰度为 90.6%,0.5%溶液粘度(25 ℃)为 238 mpa.s),溶入 10 倍体积的 5%(体积分数)HAc 水溶液成为均一胶体后,再加入与甲壳胺等量的 H_2O_2,50 ℃反应 24 h,呈均一无粘性液体,过滤,取该溶液 100 mL,加入 $ZnSO_4$ 饱和溶液 5.0 mL,浓缩,冷冻干燥,成品. 用 721 分光光度计,参考文献[4],用二硫腙水相法测定溶液中残留(未络合)的锌,考察低聚甲壳胺与锌的络合行为.

结果与讨论

甲壳胺分子中含有—NH_2,有孤对电子,可作为配体,为证实 Zn^{2+}确与甲壳胺发生络合反应,我们对甲壳胺溶液及 Zn^{2+}+甲壳胺溶液进行紫外区的扫描,结果表明,Zn^{2+}+甲壳胺的体系较甲壳胺体系的紫外吸收峰红移,且半峰宽有变化,证明 Zn^{2+}与甲壳胺确有络合,并表现出氮的孤电子对发生 n-σ^* 跃迁,导致电子光谱发生变化.

由于甲壳胺和 Zn-甲壳胺的主要成分骨架均为甲壳胺,所以两个试样的基本红外谱图相似,但在 1400～1700 cm^{-1}范围则有明显差异. 甲壳胺在 1650～1640 cm^{-1}、1590 cm^{-1}和 1535～1510 cm^{-1}的吸收峰在 Zn-甲壳胺中消失,取而代之的是 1622 cm^{-1}和 1491 cm^{-1}两个吸收峰,这是 Zn^{2+}与甲壳胺中的—NH_2(极少量的CH_3—CO—NH—)发生键合的结果. 1622 cm^{-1}的吸收峰则可能是由于极少量的乙酰胺基(甲壳素脱乙酰基不完全而残留的)和胺基的变形振动变化后迭加而形成的,1491 cm^{-1}的峰则是乙酰胺基谱带红移而形成的. 这进一步证明 Zn^{2+}与甲壳胺分子中的—NH_2发生了键合反应.

1997-10-17 收稿,1998-03-10 修回

取4.0 g自制甲壳胺，溶于40 mL体积分数为5%的HAc水溶液，成为均一胶体后，加入4.0 mL H_2O，50 ℃反应24 h后呈略带黄色的均一无粘性液体，过滤，取适量做GPC分析，得$\overline{M}_n=1.10\times10^3$，$\overline{M}_w=2.18\times10^3$，$d=1.99$，甲壳胺的链节分子量为161，按此计算本实验所用的甲壳胺的平均聚合度大约在10左右(而降解前的甲壳胺聚合度在100以上).

Zn^{2+}(1.0 mL，0.001 g/L)＋蒸馏水(3.0 mL)＋显色剂(1.0 mL). 体系的最大吸收波长λ_{max}为490 nm；以下实验均以此作为比较标准.

比较图1*a*、1*b*两线可知，在所测范围内，随着Zn^{2+}量增大，A_{490}也逐渐上升，且二者接近平行，*b*线向下平移，证明Zn^{2+}与甲壳胺及显色剂二硫腙之间存在着可逆竞争的络合反应. 从图2可见，Zn^{2+}量为10 μg，0.04%甲壳胺量为10 mL时，二者络合量最大，表现出游离的Zn^{2+}量最少，即A_{490}最低；图2中还出现甲壳胺量在11～12 mL时，A_{490}突然增大，(实验重复过多次，结果类似)这可能是由于此条件下甲壳胺会形成缔合体，或者是甲壳胺与二硫腙之间存在着相互作用，更有可能是甲壳胺-锌-二硫腙之间形成混配络合物，致使λ_{max}位移. 根据样品的原子吸收光谱测定锌的质量分数为11.8%，据此可粗略推算，平均聚合度为10左右的甲壳胺与锌的平均络合比为1∶3.

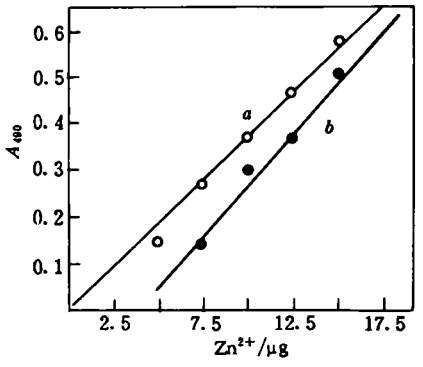


图1 相同甲壳胺量(8.0 mol，0.04%)与不同量Zn^{2+}反应结果

a. Zn^{2+}显色剂；*b*. Zn^{2+}＋甲壳胺＋显色剂

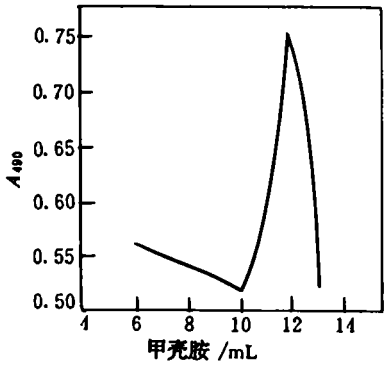


图2 相同量Zn^{2+}与不同量甲壳胺反应结果

Zn^{2+}用量10 μg，甲壳胺浓度0.04%

实验中发现，当Zn^{2+}与甲壳胺定量络合后，在同一体系中测定残余Zn^{2+}量时，随时间的推移A_{490}值逐渐下降. 我们测定了在pH为8的硼砂缓冲介质中显色剂分别与Zn^{2+}、甲壳胺反应的进程曲线，结果表明，Zn^{2+}与显色剂反应后A_{490}并不随时间变化，而甲壳胺＋显色剂反应体系A_{490}则随时间变化而下降. 在Zn^{2+}＋甲壳胺＋显色剂的反应体系中，A_{490}下降是由于甲壳胺与显色剂相互作用所致. 此时反应体系中存在着多个平衡：如：二硫腙在溶液中存在着两种互变异构体，在酸性溶液中呈紫红色而在碱性介质中呈金黄色；甲壳胺分子中的胺基存在着质子(H^+)的解离平衡；Zn^{2+}与二硫腙、甲壳胺这两种配体之间存在着络合竞争的平衡等. 因此为了消除时间的影响，在以下各个实验中显色时间一律定为15 min.

我们测定了8.0 mL 0.04%甲壳胺＋4.0 mL 0.05 g/L Zn^{2+}＋2.0 mL显色剂的不同pH值反应体系的A_{490}. 当反应体系的pH在7～9之间时，A_{490}值平稳且溶液均一透明，说明溶液中残余的Zn^{2+}较少(即Zn^{2+}与甲壳胺络合反应较完全). 在弱碱性条件下，甲壳胺分子的胺基以—NH_2形式存在，与Zn^{2+}的络合能力较强. 当pH≥9时，A_{490}值上升，在pH＝10.9时达到最高点，即Zn^{2+}逐渐与甲壳胺解离而与二硫腙显色. 但当体系pH≥10.9时，A_{490}又下降，这可能

是 Zn^{2+}、甲壳胺、显色剂之间存在可逆的竞争络合反应,此时 Zn^{2+} + 甲壳胺反应又占优势,也可能是部分 Zn^{2+} 以 $Zn(OH)_2$ 析出而影响 A_{490} 的测定. 当反应体系的 pH≤6 时,A_{490} 值很不稳定,而且有黑色沉淀物析出. 在酸性条件下,甲壳胺分子中的胺基以—NH_3^+ 形式存在,配位能力较弱,同时酸性介质也影响显色剂的解离状态. 综上所述,可以确定本实验的最适 pH 值在 7～8.5 之间.

参 考 文 献

1 陈盛,黄智跃,刘艳如. 生物化学与生物物理进展,1996,**23**(3):250

2 蒋挺大编著. 甲壳素. 北京:中国环境科学出版社,1996

3 陈盛,余萍,李柱来. 精细化工,1996,**13**:54

4 范衍琼,蔡佳枚,彭武双. 微量元素与健康研究,1997,**14**(1):49

Preparation of Chitosan Complex with Zinc

Chen Sheng*, Lin Xi, Zheng Binhui

(*Institute of Polymer Science, Fujian Normal University, Fuzhou* 350007)

Abstract Water-soluble chitosan complex with zinc was prepared from oligomeric chitosan after oxidative degradation of chitosan. The process of complex formation were followed by UV and IR spectra measurements.

Keywords chitosan, zinc, complex, preparation