

十一种壳聚糖衍生物的紫外吸收特性

董炎明* 毕丹霞 赵雅青 毛 微 杨柳林 王惠武

(厦门大学材料科学与工程系 厦门 361005)

摘 要 通过对 *O*-苧乙基壳聚糖、*N*-苧基壳聚糖等 11 种壳聚糖衍生物的紫外吸收特性的研究发现,在稀溶液体系中,这些衍生物的紫外吸收光谱都可以覆盖整个 UV-B 区 (280 ~ 320 nm),其中 *N*-羟基苧基壳聚糖、*N*-苧基乙烯基甲基壳聚糖甚至可以覆盖至 UV-A 区 (>320 nm);大部分衍生物吸收强度可达中等以上,*N*-苧甲醛西佛碱壳聚糖、*N*-羟基苧基壳聚糖、*N*-苧基乙烯基甲基壳聚糖、辛基氨基甲酸酯基壳聚糖、苧基氨基甲酸酯基壳聚糖达到强吸收。而在浓溶液体系中,虽然由于浓度过高不能得到完整的谱图,但是可以通过其出峰位置的移动来说明其聚集态的变化。液晶临界浓度附近,峰的位置移动较大,而将液晶态冻结下来的 *N*-苧基壳聚糖薄膜的紫外光谱已经可以覆盖大部分的 UV-A 区。

关键词 壳聚糖,胆甾液晶,紫外光吸收剂,化妆品

中图分类号:O636.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)10-1050-05

壳聚糖及其衍生物的一些独特性能,如增粘性、吸湿保湿性、金属螯合性和防静电性等,可方便地用于各类膏霜和护发护肤产品中,使其在化妆品方面具有广泛的用途^[1,2]。化妆品配方中还有一类重要的功能性添加剂叫抗紫外剂,壳聚糖衍生物可望在这一领域得到应用。

到达地球表面的阳光除可见光外还包括 UV-B (280 ~ 320 nm) 和 UV-A (320 ~ 450 nm)。UV-B 对人体皮肤的影响明显地表现为被阳光晒黑甚至灼伤。目前,工业生产已提供了大量的可以吸收 UV-B 辐射的产品来防止阳光对皮肤的伤害。但能用于防范 UV-A 的抗紫外剂却不多。皮肤病理研究显示 UV-A 辐射同样也能引起皮肤损伤例如对角质蛋白和弹性蛋白的损伤。日照较强的地区皮肤癌发病率极高,这是因为光照特别是 UV-A 辐射,能对细胞中遗传信息产生显著的破坏。所以必须同时防范 UV-A 和 UV-B 2 个范围的紫外伤害。最近已有报道利用高分子胆甾液晶的选择光反射性质而将其用作化妆品的抗紫外剂^[3,4]。壳聚糖及其衍生物有溶致胆甾液晶性^[5,6],圆二色谱研究还表明壳聚糖的一些衍生物在紫外-可见光区有明显的吸收,其中一部分吸收对应于胆甾液晶层片的选择光反射^[7,8]。本文研究壳聚糖衍生物稀溶液的紫外吸收特性,同时还研究壳聚糖衍生物的胆甾液晶溶液的紫外吸收特性,特别是 UV-A 区的吸收行为。这些研究为壳聚糖衍生物在抗紫外剂等方面的可能应用提供基础知识。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

除特殊说明外,壳聚糖(厦门第二制药厂)的脱乙酰度为 84% (酸碱滴定法),分子量为 7.4×10^5 (粘度法),按文献[9]非均相间歇处理方法制得高脱乙酰度壳聚糖。其他试剂均为化学纯。

Beckman DU-7400 型紫外-可见分光光度仪(美国); Varian Unity 500 Hz 核磁共振谱仪(美国), CD₃SOCD₃ 为溶剂; Nicolet Avatar 360 型富立叶红外光谱仪(美国), KBr 压片法; Carlo Erba 1110 CHNS-O 型元素分析仪(意大利)。

1.2 壳聚糖衍生物的合成

参照文献[10]方法合成部分壳聚糖衍生物:*N*-苧甲醛西佛碱壳聚糖(*N*-PhA₃CS,取代度 0.3)、*N*-苧基壳聚糖(*N*-BeCS,取代度 0.2)、*N*-(2-羟基苧基)壳聚糖(*N*-HB₂eCS,合成方法同 *N*-BeCS)、*N*-苧基乙烯

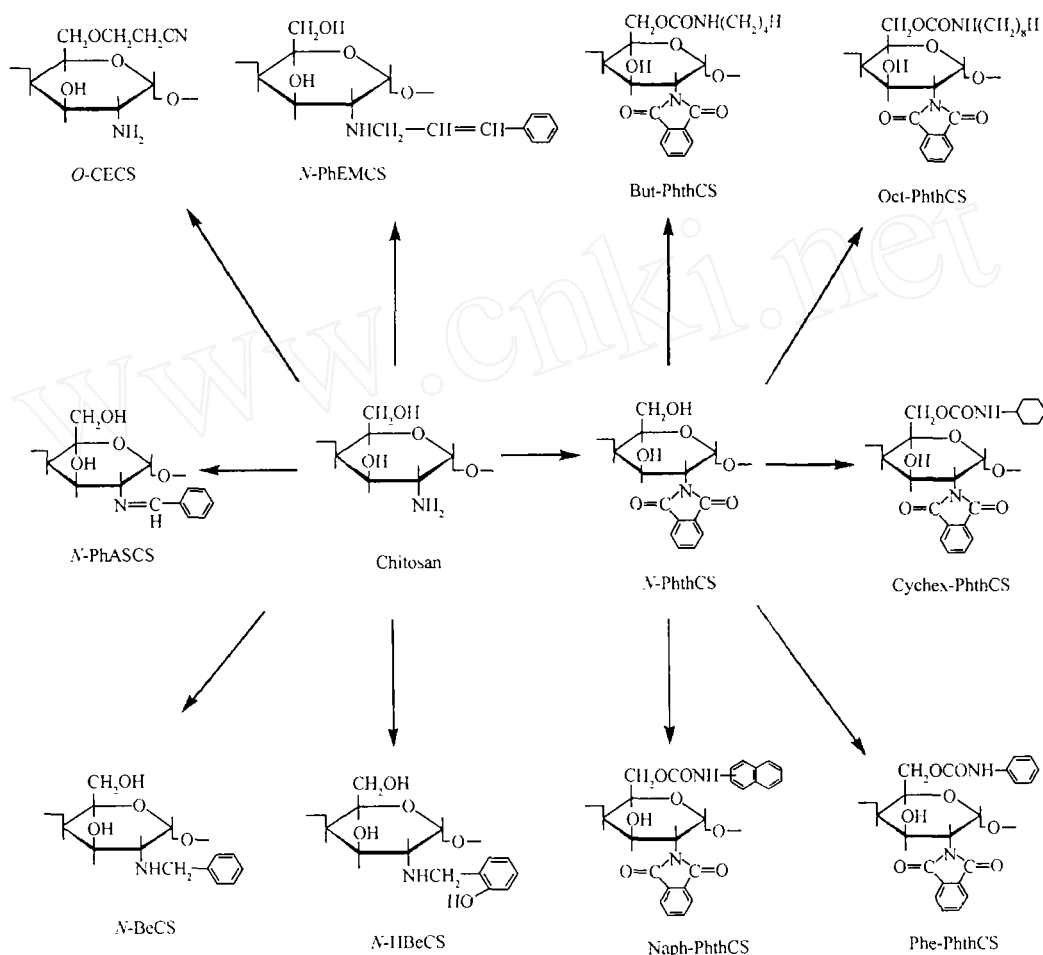
2004-12-19 收稿, 2005-04-10 修回

国家自然科学基金(20374041),福建省自然科学基金(E0310002, E0510003)和福建省重点科技(2004D06)资助项目
通讯联系人:董炎明,男,1947年生,教授,博士生导师; E-mail: ymdong@xmu.edu.cn; 研究方向:高分子液晶、甲壳素

基甲基壳聚糖 (*N*-PhEMCS, 合成方法同 *N*-BeCS)、氰乙基壳聚糖 (*O*-CECS, 取代度 0.86)、*N* 邻苯二甲酰化壳聚糖 (*N*-PhthCS, 取代度 1.0)。

1.3 含氨基的系列壳聚糖衍生物的合成

日本福井大学工学部有机合成研究室的菊冈印浩博士提供了该实验用的试样^[11]。试样合成分 2 步, 第 1 步先合成取代度为 1.0 的 *N*-PhthCS, 第 2 步以 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为溶剂, 再与异氰酸酯反应, 羟基被取代成为氨基酯基。生成的 5 种产物所含氨基酯基及取代度为: 丁基氨基甲酸酯基 (1.38)、辛基氨基甲酸酯基 (1.17)、环己基氨基甲酸酯基 (1.86)、苯基氨基甲酸酯基 (1.64) 和萘基氨基甲酸酯基 (1.64)。上述各壳聚糖衍生物的理想结构式示于 Scheme 1。



Scheme 1 The ideal structures of chitosan and its derivatives

1.4 紫外-可见光谱测定方法

在小瓶中配置一系列不同浓度的溶液, 室温下静置 4 d。溶液在测定前置于 40 ℃ 烘箱中恒温 10 min 使之均匀化。对浓度较低的稀溶液, 用 10 mm 石英皿测定。对于浓溶液, 夹在 2 片特制的带凹槽 (凹槽厚 0.5 mm) 的石英片中测定。

2 结果与讨论

2.1 稀溶液的紫外吸收特性

壳聚糖本身没有生色团, 只有残留乙酰氨基中 C=O 的很弱的吸收 (图 1a), 因而壳聚糖不是紫外吸收剂。但引入了苯环以及 C=N、C-N 等生色团, 加上 -OH、-NH₂ 等助色团的作用, 紫外吸收变得明显。吸收波段主要为 UV-B 区, 吸收强度都达中等以上, 这些衍生物的稀溶液都期望用作 UV-B 区的抗紫外剂。所研究的壳聚糖及衍生物的稀溶液紫外吸收测定结果归纳列于表 1。

表 1 壳聚糖及其衍生物紫外吸收行为

Table 1 UV absorption data of chitosan and its derivatives

Sample	Concentration / (g · mL ⁻¹)	λ_{\max} / nm	ϵ_{\max} / (L · cm ⁻¹ · mol ⁻¹)
CS	1×10^{-3}	248	1.75×10^2 (very weak)
<i>O</i> -CECS	2×10^{-3}	272	7.72×10^2 (weak)
<i>N</i> -PhASCS	1×10^{-4}	260	2.38×10^4 (strong)
<i>N</i> -BeCS	1×10^{-3}	271	3.77×10^3 (medium)
<i>N</i> -PhthCS	5×10^{-4}	288	4.94×10^3 (medium)
<i>N</i> -HBeCS	1×10^{-4}	252	2.89×10^4 (strong)
<i>N</i> -PhEMCS	1×10^{-5}	238	2.72×10^5 (strong)
Oct-PhthCS	1×10^{-3}	295	1.59×10^3 (medium)
Cyhex-PhthCS	1×10^{-3}	294	3.18×10^3 (medium)
But-PhthCS	1×10^{-3}	293	3.85×10^3 (medium)
Phe-PhthCS	1×10^{-4}	281	5.99×10^3 (medium)
Naph-PhthCS	1×10^{-4}	295	2.04×10^4 (strong)

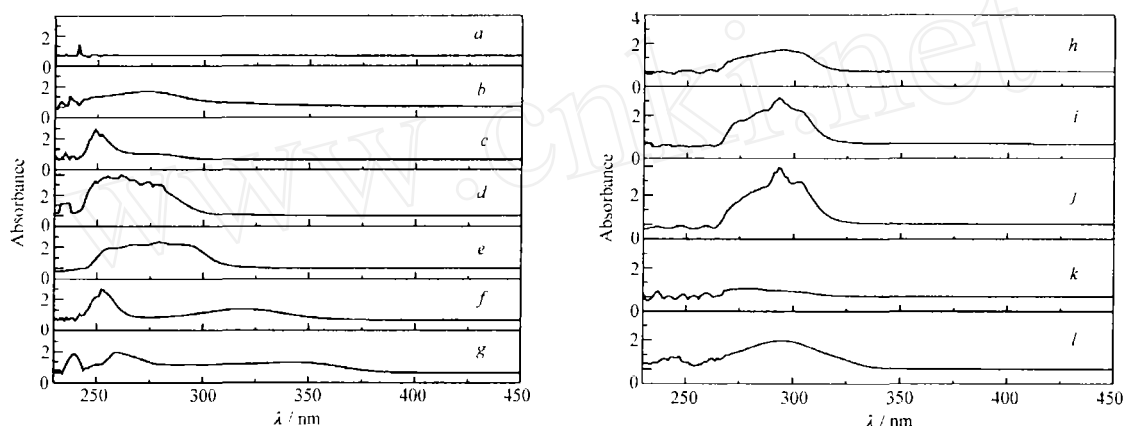


图 1 壳聚糖及其衍生物紫外-可见光吸收光谱

Fig 1 UV-Vis spectra of chitosan and its derivatives

- a 1×10^{-3} g/mL CS/FA (formic acid) solution; b 2×10^{-3} g/mL *O*-CECS/FA solution; c 1×10^{-4} g/mL *N*-PhASCS/FA solution;
d 1×10^{-3} g/mL *N*-BeCS/FA solution; e 5×10^{-4} g/mL *N*-PhthCS/DMSO (Dimethylsulfoxide) solution;
f 1×10^{-4} g/mL *N*-HBeCS/FA solution; g 1×10^{-5} g/mL *N*-PhEMCS/FA solution;
h 1×10^{-3} g/mL Oct-PhthCS/DMSO solution; i 1×10^{-3} g/mL Cyhex-PhthCS/DMSO solution;
j 1×10^{-3} g/mL But-PhthCS/DMSO solution; k 1×10^{-4} g/mL Phe-PhthCS/DMSO solution;
l 1×10^{-4} g/mL Naph-PhthCS/DMSO solution

11个衍生物中特别值得一提的是 *N*-HBeCS和 *N*-PhEMCS,其吸收范围已覆盖了部分 UV-A 区,这一特性可以从衍生物的化学结构上得到一定的解释,*N*-PhEMCS的取代基存在双键与苯环的共轭,使吸收红移。而 *N*-HBeCS的取代基中助色团邻位羟基在苯环上的取代可能对吸收区的扩大产生了重要作用。

2.2 胆甾液晶溶液的紫外吸收特性

配置一系列浓度的 *N*-PhASCS甲酸溶液,通过偏光显微镜观察,当浓度超过 0.38 g/mL时开始出现双折射现象,该浓度称为液晶临界浓度。液晶相呈现指纹状织构和平面织构,用激光小角光散射观察到与指纹状织构相应的 2点光栅式衍射花样(图 2),这些都证明了胆甾液晶相的存在^[12]。本文所研究的其他衍生物也都在适当的浓度以上呈现胆甾液晶相。

浓溶液一般不适合紫外测定,因为在浓溶液的情况下,紫外吸光度随浓度的变化已不再简单的遵循比尔定律了,分子间作用力增加、分子链聚集状态发生改变等都会引起紫外吸收性质的改变。从图 3可见,随着浓度的增加,不仅峰强度增加,而且峰也发生红移。

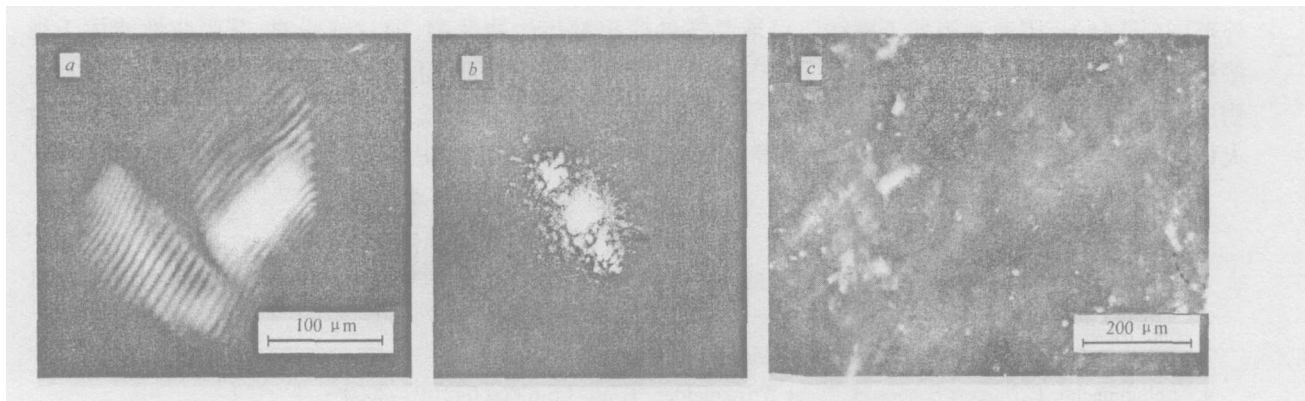


图 2 0.43 g/mL *N*-PhASCS 甲酸溶液的液晶结构

Fig 2 Liquid crystalline textures of a 0.43 g/mL *N*-PhASCS/formic acid solution

- a Polarized optical micrograph of the fingerprint texture;
- b Small angle light scattering pattern of the fingerprint texture (work distance = 85 mm);
- c Polarized optical micrograph of the planar texture

尽管浓溶液不能用于定量分析,而且吸收强度超过仪器上限而导致截顶,但峰位置的移动恰恰能用来说明聚集态的变化。在 *N*-PhASCS 液晶形成前后 (图 3h), 峰位置有较大的移动, 从原来的 300 nm 左右移至 340 nm 左右。这是由于进入液晶相以后分子出现有序排列, 分子间相互作用增强, 直接影响了生色团的紫外吸收。

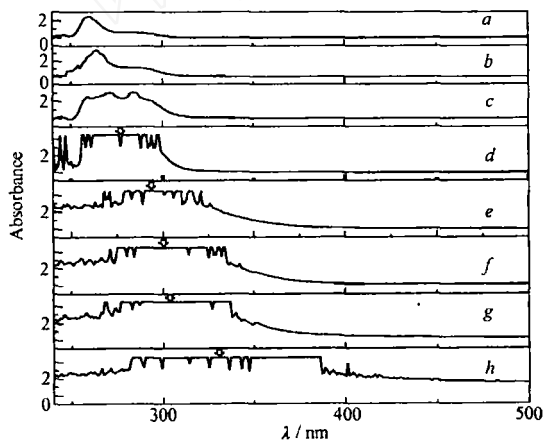


图 3 不同浓度 *N*-PhASCS 甲酸溶液的紫外-可见光吸收光谱

Fig 3 UV-V is spectra of *N*-PhASCS/formic acid solutions
 $c(N\text{-PhASCS}) / (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$: a 1×10^{-4} ; b 2×10^{-4} ; c 5×10^{-4} ;
 d 1×10^{-4} ; e 0.24; f 0.31; g 0.37; h 0.43 (mesophase);
 a ~ d were dilute solutions, quartz cuvette with path length of 1 cm was used;
 e ~ h were concentrated solutions, UV-V is experiments were performed using glass slides with path length of 0.5 mm.
 The arrows mark the center positions of the peaks

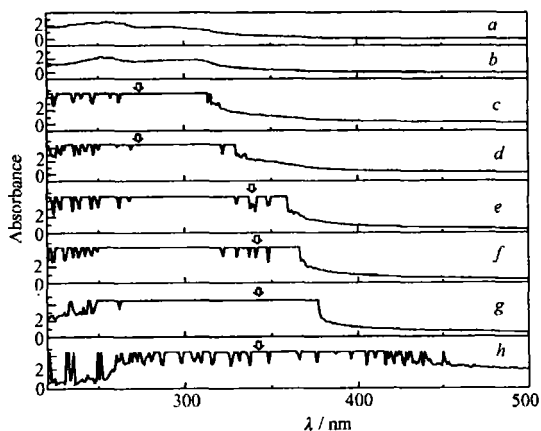


图 4 不同浓度 *N*-BeCS 甲酸溶液的紫外-可见光吸收光谱

Fig 4 UV-V is spectra of *N*-BeCS/formic acid solutions
 $c(N\text{-BeCS}) / (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$: a 0.061;
 b 0.12; c 0.18; d 0.24; e 0.31 (mesophase);
 f 0.37 (mesophase); g 0.43 (mesophase)
 h film with frozen liquid crystalline state
 The arrows mark the center positions of the peaks

如图 4 所示, *N*-BeCS 甲酸溶液的紫外吸收随浓度的变化规律与 *N*-PhASCS 类似, 偏光显微镜观测其液晶临界浓度为 0.29 g/mL, 在高于此浓度处紫外吸收峰位置开始出现明显红移。

从上述结果可见, 在液晶溶液的情况下无论 *N*-BeCS 或 *N*-PhASCS 的吸收范围都覆盖了一大部分 UV-A 区。若制成冻结有胆甾液晶的固态薄膜, 其紫外吸收波长甚至超过了 400 nm, 覆盖了几乎全部紫

外范围(图 4h)。因而利用处于冻结胆甾液晶态的壳聚糖衍生物薄膜、薄片或粉料,其吸收性能优于稀溶液,可望与其他高分子胆甾液晶一样^[3,4]用作化妆品的抗紫外剂,而且壳聚糖衍生物还兼有一定的生物抗菌性、吸湿保湿性等特性。同时生色团接在壳聚糖的侧基上,不会以小分子的形式存在,避免了对人体可能产生的化学毒副作用。综合来看,这些壳聚糖衍生物将可能成为性能优越的抗紫外剂。

参 考 文 献

- 1 JIANG Ting-Da(蒋挺大). Chitosan(壳聚糖) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001
- 2 Tsigas I, Mastinou A, Kafetzopoulos D, *et al* *Trend in Biotech*[J], 2000, **18**(7): 305
- 3 Schuhmacher P, Frank Prechtl US 6 159 454 [P], 2000
- 4 Schuhmacher P, Norbert Schneider, Horst Wdstenfelder, *et al* US 6 060 042 [P], 2000
- 5 YUAN Qing(袁清), DONG Yan-Ming(董炎明), WANG Jian-Wei(汪剑炜). *Acta Polym Sin*(高分子学报) [J], 2000, (1): 5
- 6 DONG Yan-Ming(董炎明), WANG Mian(王勉), WU Yu-Song(吴玉松), *et al* *Acta Polym Sin*(高分子学报) [J], 2001, (3): 311
- 7 DONG Yan-Ming(董炎明), WU Yu-Song(吴玉松), RUAN Yong-Hong(阮永红), *et al* *Acta Polym Sin*(高分子学报) [J], 2003, (4): 509
- 8 Dong Y, Wu Y, Zhao Y, *et al* *Carbohydr Res*[J], 2003, **338**: 1 699
- 9 Shigehiro H, Akinhiro U, Min Z *Carbohydr Res*[J], 1994, **256**: 331
- 10 DONG Yan-Ming(董炎明), WANG Mian(王勉), WU Yu-Song(吴玉松), *et al* *J Cellulose Sci Tech*(纤维素科学与技术) [J], 2001, **9**(2): 42
- 11 Maya K, Takayuki I, Youji S, *et al* *Chitin and Chitosan Res*(Japan) [J], 2000, **6**(2): 108
- 12 Dong Y, Li Z *Polym J*[J], 1998, **30**(3): 272

UV-Absorption Characteristics of Eleven Chitosan Derivatives

DONG Yan-Ming*, B IDan-Xia, ZHAO Ya-Qing, MAO Wei, YANG Liu-Lin, WANG Hui-Wu
(Department of Materials Science & Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The UV absorption spectra of eleven chitosan derivatives, for example *O*-cyanoethyl chitosan and *N*-benzyl chitosan, were obtained. In dilute solution, the UV-VIS absorption spectra of all these derivatives cover the ultraviolet B region (280 ~ 320 nm). The UV-VIS spectra of *N*-salicylaldehyde modified chitosan and *N*-cinnamaldehyde modified chitosan cover part of the ultraviolet A region (> 320 nm). In concentrated solution, complete spectra cannot be achieved due to the limit of the instrument. With the increase of the concentration, red shift appears in the UV-VIS spectra, which indicates that the state of aggregation has changed. At the critical concentration for the cholesteric liquid crystalline phase, the position of the peak shifts obviously. This phenomenon can be explained by the increase of the interaction of the chromophore induced by the ordered arrangement of the mesophase. Moreover the UV-VIS spectrum of the film of *N*-benzyl chitosan in liquid crystalline state covers the whole ultraviolet region. The UV-absorption characteristics of these chitosan derivatives show that they may be used as photoprotectants employed in cosmetic and pharmaceutical preparations.

Keywords chitin, cholesteric liquid crystal, UV absorber, cosmetic