

从鱿鱼顶骨 - 甲壳素合成的丙酰化甲壳素的结晶结构

董炎明 阮永红 宓锦校 吴玉松 王 勉

(厦门大学材料科学与工程系和固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 分别从 - 甲壳素(来源于蟹壳)和 - 甲壳素(来源于鱿鱼顶骨)制备丙酰化甲壳素。丙酰化 - 甲壳素的大角 X 光衍射图出现 20 个衍射峰,而丙酰化 - 甲壳素只在 20 左右出现弥散峰。发现丙酰化 - 甲壳素的结晶属三斜晶系, $a = 7.997$, $b = 13.067$, $c = 6.316$ (任意单位), $\beta = 98.56^\circ$, $\gamma = 104.19^\circ$, $\delta = 82.26^\circ$ 。列表说明了各衍射峰的归属。据分析,每个单元晶胞内含一根分子链的 2.5 个葡萄糖残基单元。分子轴为 b 轴。

关键词 甲壳素 丙酰化甲壳素 结晶数据

Abstract The propionylated chitins (named PCT⁻ and PCT⁺) were prepared from two chitin allomorphs i. e. -chitin (from crab shell) and -chitin (from squid pen) respectively. The latter (PCT⁺) showed twenty diffraction lines but the former PCT⁻ showed only diffusion peak at about 20° in wide angle X-ray diffraction patterns. It is found that the crystal of PCT⁻ was triclinic with $a = 7.997$, $b = 13.067$, $c = 6.316$ (a. u.), $\beta = 98.56^\circ$, $\gamma = 104.19^\circ$, $\delta = 82.26^\circ$. A table of interferences and the indices is given. It is believed that there is one chain per unit cell, including 2.5 glucosamine residues. b is the molecular axis.

Key words Chitin, Propionylated chitin, Crystallographic data

甲壳素主要有两种晶型^[1],其中 - 甲壳素存在最广泛,从虾、蟹提取的甲壳素均为 - 甲壳素; - 甲壳素较少见,从软体动物如鱿鱼、乌贼的软骨提取的甲壳素为 - 甲壳素。- 甲壳素的结晶为正交晶系,晶格常数为 $a = 0.476\text{nm}$, $b = 1.030\text{nm}$, $c = 1.885\text{nm}$,空间点阵为 $P2_12_12_1$,每单位晶胞内两根分子链的二糖重复单元反平行排列^[2,3]。- 甲壳素为单斜晶系,晶格常数为 $a = 0.485\text{nm}$, $b = 1.038\text{nm}$, $c = 0.926\text{nm}$, $\beta = 97.5^\circ$,空间点阵为 $P2_1$,每单位晶胞内含一根分子链的二糖重复单元,分子链平行排列^[4-6]。虽然人们对甲壳素的结晶结构已有了充分的了解,但对甲壳素衍生物的结晶结构却了解甚少,主要原因可能是所合成的衍生物大多结晶度较低或/和结晶规整性较差,X 光衍射图上常只有非晶弥散峰或叠加在其上的少数几个峰^[7-9],从而难以进行指标化。

- 甲壳素具有不同于普通 - 甲壳素的许多性质,比如有更好的生物可降解性^[10]、聚集活性^[11]和易微纤化^[12]等特性。这些具有潜在应用价值的特性都可能与其结晶结构有关。因而有必要研究 - 甲壳素及其衍生物的结晶结构,并比较它们与 - 甲壳素的差别。本文从鱿鱼顶骨 - 甲壳素出发,合成了丙酰化甲壳素。用广角 X 光衍射法对其结晶结构进行研究,并与从 - 甲壳素合成的丙酰化甲壳素的实验结果相比较。

1 实验部分

1.1 原料

- 甲壳素:厦门第二制药厂生产,从东海蟹壳制备,粘均分子量为 9.3×10^5 (粘度法测定)。

董炎明 男,53岁,副教授,从事高分子液晶和壳聚糖研究。E-mail: ymdong@jingxian.xmu.edu.cn

国家自然科学基金(29974023)和福建省自然科学基金(Z9910006)资助项目

2000-09-12 收稿,2000-11-20 修回

-甲壳素:台湾新达生物科技股份有限公司生产,从鱿鱼顶骨制备,粘度分子量为 1.0×10^6 (GPC 法测定)。

其它试剂均为化学纯。

1.2 仪器

Rigaku Rotaflex D/max-C XRD 系统 X 光衍射仪(日本),Cu K α ,石墨单色器,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$; Nicolet Avatar 360 傅立叶红外光谱仪(美国),KBr 压片法制样;CEI110 CHNS-0 元素分析仪(意大利)。

1.3 丙酰化甲壳素的制备

根据文献^[13]方法,取 2g 甲壳素于烧杯中,加入 10mL 甲磺酸,于 0 $^\circ\text{C}$ 的冰水浴中搅拌 15min 使其完全溶解,再滴加入丙酸酐 11.8mL,继续于 0 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 1h,然后于 -18 $^\circ\text{C}$ 冰柜中放置 12h。粗产物用少量水稀释,并滴加 10%氨水至 pH 7.0 以沉淀出聚合物,煮沸几分钟以除去残余氨。过滤,蒸馏水洗涤沉淀,然后于 40~50 $^\circ\text{C}$ 下干燥得产物。

2 结果与讨论

2.1 丙酰化甲壳素的化学结构表征

图 1 是 -甲壳素的丙酰化产物的红外光谱。与 -甲壳素的红外光谱相比,新增加的 1735cm^{-1} 吸收谱带是丙酰基上 C=O 的伸缩振动谱带,表明已发生了丙酰化反应,产物的结构示意图如图 2。用元素分析法测得丙酰化 -甲壳素的取代度为 0.3,而丙酰化 -甲壳素的取代度为 1.5。反应活性的差别是由于 -甲壳素原料结晶度较高。

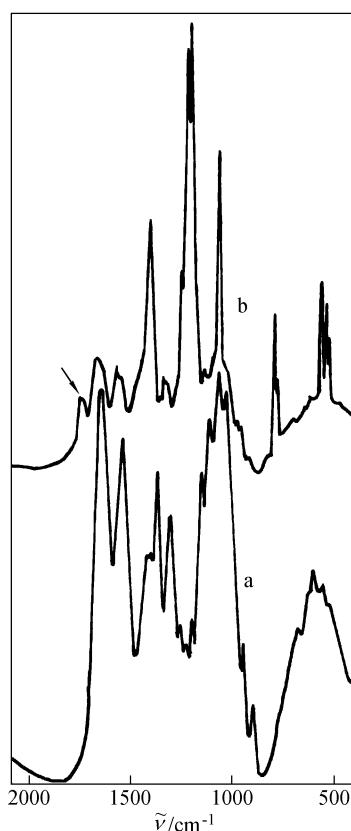


图 1 丙酰化 -甲壳素的 FT-IR 谱图

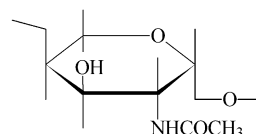


图 2 丙酰化甲壳素的化学结构示意图

2.2 丙酰化甲壳素的结晶结构研究

甲壳素和丙酰化甲壳素粉末样品的广角 X 衍射图见图 3 和图 4。从图可见丙酰化 -甲壳素出现了 20 个锐峰(样品平行测两次,结果重复),说明有高的结晶度和结晶规整性。另一方面,丙酰化 -甲壳素仅能观察到 $2\theta = 20$ 左右的非晶弥散峰,说明结晶度很低。丙酰化 -甲壳素的高度结晶性可能与原料 -甲壳素的较高的结晶性有关(见图 3b)。

根据 Scherrer 方程以最强峰 $2\theta = 18.8^\circ$ 计算,丙酰化 -甲壳素的晶粒线度平均为 15.6 nm,晶粒较大。

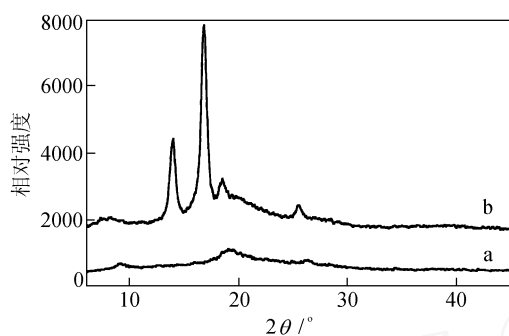


图3 -甲壳素(a)和-甲壳素(b)的广角X光衍射图

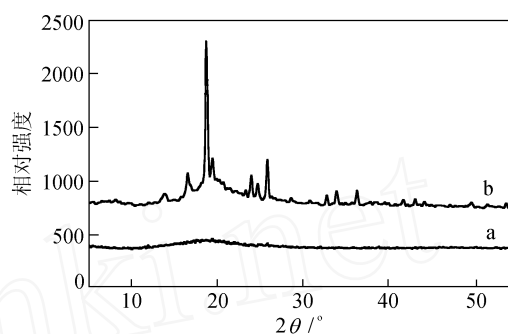


图4 丙酰化-甲壳素(a)和丙酰化-甲壳素(b)的广角X光衍射图

运用 ITO 程序^[14] 处理,初步得出丙酰化-甲壳素的结晶属三斜晶系,晶胞参数 $a = 0.7997(4) \text{ nm}$, $b = 1.3067(5) \text{ nm}$, $c = 0.6316(1) \text{ nm}$, $\beta = 98.56(2)^\circ$, $\gamma = 10.419(3)^\circ$, $\alpha = 82.26(2)^\circ$; 单位晶胞体积为 $0.6289(3) \text{ nm}^3$ 。计算值与实验值吻合很好,误差很小。丙酰化甲壳素之所以具有低级的三斜晶系而不是较高级的其它晶系可能与其具有较大的侧取代基有关。丙酰化-甲壳素的 X 光衍射图中各衍射峰的归属见表 1。

表 1 丙酰化-甲壳素的 X 光衍射测定结果

| 编号 | $2\theta_{\text{obs}}$ | $2\theta_{\text{calc}}$ | h | k | l | d_{obs} | d_{calc} | 强度 | h | k | l |
|----|------------------------|-------------------------|--------|-------|-------|------------------|-------------------|----|-----|-----|-----|
| 1 | 13.940 | 13.947 | -0.007 | 6.348 | 6.344 | 186 | -1 | -1 | 0 | | |
| 2 | 16.560 | 16.545 | 0.015 | 5.349 | 5.354 | 388 | 1 | 1 | -1 | | |
| 3 | 18.820 | 18.805 | 0.015 | 4.711 | 4.715 | 1790 | -1 | 2 | 0 | | |
| 4 | 19.440 | 19.401 | 0.039 | 4.562 | 4.571 | 526 | 1 | 2 | -1 | | |
| 5 | 20.780 | 20.719 | 0.061 | 4.271 | 4.283 | 293 | 0 | 3 | 0 | | |
| 6 | 23.400 | 23.411 | -0.011 | 3.799 | 3.797 | 229 | 2 | 1 | 0 | | |
| 7 | 24.000 | 24.012 | -0.012 | 3.705 | 3.703 | 380 | 1 | 3 | -1 | | |
| 8 | 24.720 | 24.726 | -0.006 | 3.599 | 3.598 | 293 | -2 | 1 | 0 | | |
| 9 | 25.900 | 25.869 | 0.031 | 3.437 | 3.441 | 543 | 2 | 2 | -1 | | |
| 10 | 28.640 | 28.646 | -0.006 | 3.114 | 3.114 | 144 | 1 | 1 | -2 | | |
| 11 | 32.820 | 32.845 | -0.025 | 2.727 | 2.727 | 177 | 1 | 3 | -2 | | |
| 12 | 33.960 | 33.947 | 0.013 | 2.638 | 2.639 | 223 | 0 | 3 | -2 | | |
| 13 | 36.340 | 36.347 | -0.007 | 2.470 | 2.470 | 223 | -3 | 1 | 1 | | |
| 14 | 41.800 | 41.825 | -0.025 | 2.159 | 2.158 | 135 | 1 | 5 | -2 | | |
| 15 | 43.140 | 43.120 | 0.020 | 2.095 | 2.096 | 138 | 0 | 5 | -2 | | |
| 16 | 44.180 | 44.183 | -0.003 | 2.048 | 2.048 | 114 | -2 | 5 | 0 | | |
| 17 | 47.100 | 47.099 | 0.001 | 1.928 | 1.928 | 74 | 4 | 0 | 0 | | |
| 18 | 49.620 | 49.618 | 0.002 | 1.836 | 1.836 | 96 | 0 | 7 | 0 | | |
| 19 | 51.580 | 51.579 | 0.001 | 1.771 | 1.771 | 77 | 1 | 5 | 2 | | |
| 20 | 53.720 | 53.727 | -0.007 | 1.705 | 1.705 | 91 | -3 | -6 | 2 | | |

虽然无法制备 100 % 结晶样品以测定结晶密度,但若以甲壳素衍生物一般的密度 $1.4 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 和晶胞体积 0.6289 nm^3 并按下式估算,可得每单位晶胞内约含 $2.4 \sim 2.6$ 个葡萄糖残基单元:

$$c = \frac{Z \cdot M_0}{N_A \cdot V}$$

式中: c 为完全结晶的聚合物密度, Z 为晶胞中的重复单元数, M_0 为重复单元的分子量(对取代度为 0.3 的丙酰化甲壳素为 220 g/mol), V 为单位晶胞体积。若分子轴为 b 轴,将 $b = 1.3067 \text{ nm}$ 与二糖重复单元的长度(以甲壳素的 b 轴为准) 1.030 nm 比较,可知单位晶胞内含 2.5 个葡萄糖残基单元,与通过密度估算的结果吻合。因此可以确定,每个单位晶胞内含一根分子链的 2.5 个葡萄糖残基单元,分子轴为 b 轴。

参 考 文 献

- [1] 蒋挺大. 甲壳素. 北京:中国环境科学出版社,1999,61~78.
- [2] Minke R, Blackwell J. J. Mbl. Biol. , 1978(2) ,120:167~181.
- [3] Saito Y, Okano T, Chanzy H et al. J. Struct. Biol. ,1995,114(3) :218~228.
- [4] Gardner K H, Blackwell J. Biopolymers , 1975 ,14(8) :1581~1595.
- [5] Blackwell J, Biopolymer. 1969,7(3) :281~298.
- [6] Blackwell J, Parker K D, Rusall K D. J. Mbl. Biol. , 1967,28(2) :383~385.
- [7] 董炎明,李志强,郭 榕. 高等学校化学学报,1998,19(1) :161~163.
- [8] 董炎明,李志强. 化学通报,1998,(6) :39~42.
- [9] 董炎明,李志强. 高等学校化学学报,1998,19(8) :1343~1345.
- [10] Yoshihiro S, Kazuo S, Hitoshi S et al. Biol. Macromol. , 1994, 16 (1) :43~49.
- [11] Manubu S, Kazuo F, Keisuke K. Carbohydr. Polym. ,1998,35 (3~4) :223~231.
- [12] Toshimi M, Tomotaha Y. JP 91,220,394,1991.
- [13] Kaifu K, Nishi N, Komai T, et al. Polym. J. , 1981,13 (3) :241~245.
- [14] Visser J W. J. Appl. Crystallogr. , 1969,(2) :89~95.

信息服务 ·

招聘博士后启事

中国科学院大连化学物理研究所李灿研究员的课题组拟招聘数名博士后,拟主要在下述几个方向从事基础和基础研究: (1) 光催化研究,包括光催化分解水制氢和光催化氧化消除环境有害污染物,这一项目与日本东京工业大学合作,受到日本科学技术事业团(JST)的资助; (2) 绿色催化研究,包括烯烃环氧化、多相手性催化(固体表面上和纳米孔道内和卤代烃及二恶英催化氧化消除); (3) 红外、拉曼和荧光光谱用于催化和材料研究,包括时间分辨光谱,光谱理论,表面成像,近场光学等。

为了在学术和技术上创新和突破,欢迎交叉领域的博士,要求专业面较广。固体物理、材料科学、无机化学、有机化学、物理化学、理论化学等专业方向毕业的博士均可。特别要求应聘者对科学研究有浓厚兴趣,愿意为科学事业而拼搏。除要求博士后进行相对独立的研究工作外,也很重视对博士后其它方面素能的培养,例如,学术交流、报告演讲、论文撰写以及为人品质方面等。

李灿研究员课题组努力与国际接轨,有较好的研究条件和学术氛围。目前有约 20 名硕、博研究生,5 名博士后和 7 位工作人员。关于李灿研究员以及他的研究工作可查阅其课题组网址: <http://www.canli.dicp.ac.cn> 或大连化物所网址: <http://www.dicp.ac.cn> 中博士生导师介绍栏目。

有意者请与李灿研究员联系:

中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室

邮编:116023 电话:0411-4671991(转 728 或 726)

传真:0411-4694447 电子邮箱:canli@ms.dicp.ac.cn