

氨基葡萄糖与锌(II)、铁(II)、铜(II)配合物的合成与表征

郭振楚* 彭 斌 韩 亮
(湘潭师范学院化学系 湘潭 411201)

刘午阳 袁汉珍
(中国科学院武汉物理与数学研究所 武汉)

关键词 氨基葡萄糖, 锌(II), 铁(II), 铜(II), 配合物, 光谱

中图分类号: O629.12

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)06-0498-03

D-氨基葡萄糖 (*D*-Aminoglucose) 是壳聚糖 (Chitosan) 的最终水解产物. 目前, 关于壳聚糖对金属离子的吸附与配位的报道日益增多, 但氨基葡萄糖与金属的配位研究甚少^[1]. Bitha 等^[2]用 *D*-氨基葡萄糖盐酸盐与 K_2PtCl_4 制备了 Pt 的配合物, Genchev^[3]用电位滴定法测定了氨基葡萄糖与 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 形成配合物的酸解离常数及配合物稳定常数. 开辟氨基葡萄糖与金属配合物的研究, 不仅有助于帮助了解壳聚糖与金属配合物的组成与结构, 而且由于它与金属离子形成的配合物具有良好的水溶性, 在医药、食品以及功能性材料等领域有着广泛的应用前景. 本文合成了氨基葡萄糖分别与锌(II)、铁(II)及铜(II)的 3 种配合物 (本文所指配合物为配阳离子), 初步确定了它们的组成和结构.

仪器与试剂: ARX-500 型核磁共振仪 (瑞士), $CDCl_3$ 为溶剂, Shimadzu IR-408 型红外光谱

仪 (日本岛津), KBr 压片. UV-265 型分光光度仪 (日本岛津), 乙醇为溶剂. Heraeus CHN 元素分析仪. WXG-4 园盘分光仪 (上海浦东物理光学仪器厂). 氨基葡萄糖 (浙江玉环海洋生物化学有限公司), 经重结晶提纯. 其它试剂均为 AR 级.

称取一定量氨基葡萄糖, 溶于适量去离子水中, 滴入含锌盐的溶液, 调整 pH 值, 于 $50^\circ C$ 水浴中搅拌回流 1 h, 浓缩, 加入丙酮 15 mL, 析出沉淀, 过滤, 洗涤, 干燥后得粗产物, 用无水甲醇重结晶, 真空干燥后得白色片状晶体氨基葡萄糖-锌(II)配合物 2.8 g.

用上述类似方法合成氨基葡萄糖-铁(II)、氨基葡萄糖-铜(II)配合物.

结果与讨论

氨基葡萄糖-锌(II)、氨基葡萄糖-铁(II)、氨基葡萄糖-铜(II)与对照的氨基葡萄糖的红外光谱某些主要吸收峰归属见表 1^[4,5].

表 1 氨基葡萄糖及配合物的 IR 数据^[6,7]

Tab. 1 IR data of aminoglucose and its complexes (ν / cm^{-1})

Compound	$\nu_{OH \text{ association}}$	ν_{NH}	ν_{NH}	ν_{C-H}	ν_{C-O-C}	ν_{N-M}	ν_{C-H}	ν_{N-H}
Aminoglucose	3 500~ 3 000	3 200~ 2 900(s)	1 615(m)	1 220	1 020~ 1 180	-	890	670
Aminoglucose-Zn(II)	3 500~ 3 200	3 100(w, sh)	1 615(w)	1 220	1 020~ 1 180	990	890	655
Aminoglucose-Fe(II)	3 500~ 3 200	3 100(vw)	1 615(w)	1 220	1 020~ 1 180	991	890	655
Aminoglucose-Cu(II)	3 300~ 3 200	3 150(w, sh)	1 615(w)	1 220	1 020~ 1 180	990	890	655

配合物与氨基葡萄糖的 IR 谱对照, 主要吸收峰归属大体相似, 其明显区别在于: 配合物在 $3 000 \sim 3 500 \text{ cm}^{-1}$ 的宽峰显著变窄, 且在 $3 000 \sim 3 200 \text{ cm}^{-1}$ 的缔合峰消失, 在 3 个配合物 IR 图中的 $3 100 \text{ cm}^{-1}$ 或 $3 150 \text{ cm}^{-1}$ 处出现弱而尖的峰, $1 615 \text{ cm}^{-1}$ 附近处的弯曲振动峰 (ν_{NH}) 也明显减弱, 并且在 990 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 可认为是 $N-M$ 键振动^[6], 同时, $-NH_2$ 面外振动谱带 670 cm^{-1} 向低频扩展至 650 cm^{-1} , 这说明了氨基

葡萄糖中氨基上的氮原子参与了同 Fe(II)、Zn(II) 或同铜(II)离子的配位作用, 而形成了氮-金属 ($N-M$) 键^[7].

配合物的 UV 光谱见图 1. 在近紫外区 Zn(II)、Fe(II)、Cu(II) 离子均无明显吸收峰, 氨基葡萄糖在 280.2 nm 处有 1 较强吸收峰, 而氨基葡萄糖-Zn(II)、氨基葡萄糖-Fe(II) 和氨基葡萄糖-Cu(II) 分别在 250.4、252.2 和 265.8 nm 处有 1 较强吸收峰, 即最大吸收峰波长发生了明显

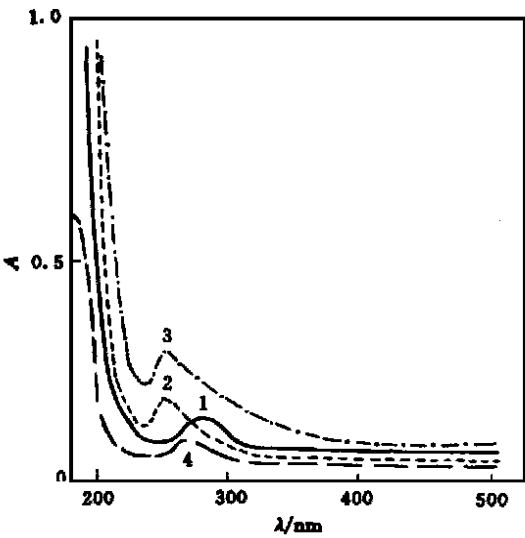


图 1 氨基葡萄糖及其配合物的 UV 光谱图
Fig. 1 UV spectra of compounds
1. aminoglucose; 2. aminoglucose-Zn(II);
3. aminoglucose-Fe(II); 4. aminoglucose-Cu(II)

紫移,这是由于配合物中分子内电子跃迁所需能量较未配位的氨基葡萄糖高,说明氨基葡萄糖分别与 Zn(II)、Fe(II)、Cu(II)发生了配位作用.

配合物的 ¹H NMR谱: U-D-氨基葡萄糖 (A) 结构式如下:

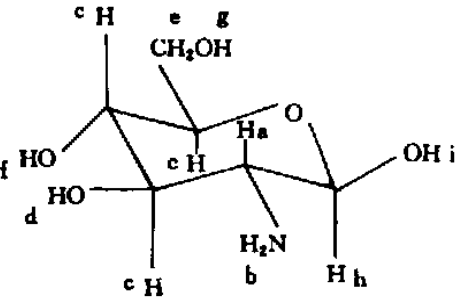


表 2 β-D-氨基葡萄糖 (A)、β-D-氨基葡萄糖-Fe(II) (B)、β-D-氨基葡萄糖-Zn(II) (C)、β-D-氨基葡萄糖-Cu(II) (D)的 ¹H NMR数据

Tab. 2 ¹H NMR data of (A)β-D-aminoglucose, (B)β-D-aminoglucose-Fe(II), (C)β-D-aminoglucose-Zn(II) and (D)β-D-aminoglucose-Cu(II) (500 MHz, CDCl₃)

No.	Chemical shift / δ				Peak multiplicity				J / MHz			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
a	2.99	2.95	2.99	2.98	t	t	t	t	0.57	0.54	0.56	0.56
b	3.30	3.24	3.28	3.20	d	d	d	d	1.12	1.00	1.10	1.10
c	3.46	3.43	3.46	3.45	d	d	d	d	2.35	2.17	2.33	2.30
d	3.77	3.72	3.76	3.69	d	d	d	d	2.35	2.36	2.35	2.35
e	3.82	3.78	3.81	3.80	s	s	s	s	-	-	-	-
f	3.87	3.86	3.87	3.86	d	d	d	d	2.80	2.80	2.80	2.80
g	4.80	4.80	4.80	4.80	s	s	s	s	-	-	-	-
h	4.93	4.90	4.93	4.93	d	d	d	d	0.70	0.84	0.70	0.70
i	5.43	5.40	5.43	5.42	d	d	d	d	1.00	1.00	1.00	1.00

U-D-氨基葡萄糖 (A)、U-D-氨基葡萄糖-铁 (II) (B)、U-D-氨基葡萄糖-锌 (II) (C)、U-D-氨基葡萄糖-铜 (II) (D)的 ¹H NMR波谱数据见表 2

由表 2可知,在 A B C D 4个化合物中, C₆上羟基中的质子即 f和 g 位的化学位移值基本不变,而 (B)、(C)和 (D) C₃上羟基中的质子 (即 d) 相对 (A)移向高场,这是由于 C₃上羟基与氨基上质子所形成的氢键,因氨基参与了与 Zn(II)、Fe (II)或 Cu(II)的配位后而遭受破坏 (可由 IR谱图得到证实),导致了 C₃上羟基中质子的屏蔽作用加强. 同时配合物中,氨基上质子 b位相对于 (A)中也移向高场,一种可能的解释是氮原子与 Zn(II)或与 Fe(II)或与 Cu(II)的配位所引起的对氢 b位的去屏蔽效应,小于生成配合物前氢 b位所形成氢键的屏蔽作用. 但 (C)中 b d的位移很小,可能是 Zn(II)所形成配离子的稳定性较小^[8]. 上述 ¹H NMR数据说明了是氨基上氮原子参与了配位,而羟基中的氧原子在该实验条件下没参与这种配位作用.

由表 3的结果可计算出氨基葡萄糖-Zn(II)配合物中的 G H N Zn原子个数比为 23.98 : 51.98 : 3.98 : 1.00,即相当于 4个氨基葡萄糖分子与 1个 Zn(II)配位. 同样,可以计算出氨基葡萄糖-Fe(II)配合物中的 G H N Fe原子个数比为 23.84 : 51.38 : 4.00 : 1.00,氨基葡萄糖-Cu(II)配合物中的 G H N Cu原子个数比为 23.90 : 51.48 : 3.98 : 1.00,即可知在上述配合物中配位数 $n=4$.

经旋光仪测定 (H₂O, $t=23^{\circ}\text{C}$),氨基葡萄糖,氨基葡萄糖-Zn(II)、氨基葡萄糖-Fe(II)、氨基葡萄糖-Cu(II)质量浓度分别为 22.06、24.75

表 3 氨基葡萄糖及其氨基葡萄糖-Zn(II)、氨基葡萄糖-Fe(II)、氨基葡萄糖-Cu(II)的元素分析

Tab. 3 Elemental analysis of compounds

Compound	Elemental analysis(calcd.) %					
	C	H	N	Zn	Fe	Cu
Aminoglucose(C ₆ H ₃ O ₅ N)	40. 20(40. 22)	7. 21(7. 26)	7. 78(7. 82)	-	-	-
[(C ₆ H ₃ O ₅ N) _n Zn] ²⁺	36. 80(36. 86)	6. 60(6. 65)	7. 11(7. 17)	8. 40	-	-
[(C ₆ H ₃ O ₅ N) _n Fe] ²⁺	37. 24(37. 31)	6. 68(6. 74)	7. 21(7. 26)	-	7. 31	-
[(C ₆ H ₃ O ₅ N) _n Cu] ²⁺	36. 70(36. 94)	6. 59(6. 67)	7. 09(7. 18)	-	-	8. 11

22.36和 23.05 g/L时,其旋光度 α 值分别为 3.15, 3.80, 3.40和 3.58,比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 分别为 71.40, 76.88, 76.02和 76.53,产生这种差别的原因是由于 Fe(II)、Zn(II)和 Cu(II)离子分别与氨基葡萄糖分子配位后,改变了手性碳原子上所连基团之间空间的相对位置,即构象发生了变化,导致了旋光度数值的偏差^[9].

3种配合物均为结晶状,氨基葡萄糖-Zn(II)为白色片状结晶,氨基葡萄糖-Fe(II)为灰褐色颗粒结晶,氨基葡萄糖-Cu(II)为黄绿色颗粒结晶,后者暴露在空气中易吸潮.配合物的溶解性实验表明:常温下 3种配合物极易溶于水,溶于醇,微溶于丙酮,不溶于四氯化碳.

参 考 文 献

1 Dobetli L, Delben F. *Carboydr Polym*, 1992, **18** 273
2 Bitha P, Child R G, Hlavka J J, *et al.* EP 186 085, 1986
3 Genchev M, Manalov S, Zhekov S. *Koord, Khim*, 1984, **10**(2): 168
4 CHEN Sheng(陈盛), LIN Xi(林曦), ZHENG Bin-

Hua(郑彬华). *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1998, **15**(4): 65
5 XU Ren-Sheng(徐任生) Chief(主编). *Natural Products Chemistry*(天然产物化学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1997: 450
6 XIE Jing-Xi(谢晶曦). *The Application of Infrared Spectra in Organic Chemistry and Pharmaceutical Chemistry*(红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1987: 362
7 Pharmacopeia Committer of Health Ministry in The Peoples Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会) Ed(编). *The Collection of Infrared Spectra of Pharmaceuticals*(药品红外光谱集). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1990: 18, 572, 573
8 ZHANG Xiang-Lin(张祥麟), KANG Heng(康衡). *Coordination Chemistry*(配位化学). Changsha(长沙): Central-South University of Technology Press(中南工业大学出版社), 1986: 303
9 YE Xiu-Lin(叶秀林). *Spatial Chemistry*(立体化学). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1984: 295

Synthesis and Characterization of Aminoglucose Complexes with Zinc(II), Iron(II) and Copper(II)

GUO Zhen-Chu*, PENG Bin, HAN Liang
(Department of Chemistry, Xiangtan Normal University, Xiangtan 411201)
LIU Wu-Yang, YUAN Han-Zhen
(Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan)

Abstract The complexes of aminoglucose with zinc(II), iron(II) and copper(II) were synthesized. Their compositions and structures were characterized by elemental analyses, IR, UV and ¹H NMR spectra. Some physical properties and optical activities were measured. The coordination number of all complexes were found to be 4.

Keywords aminoglucose, zinc(II), iron(II), copper(II), complex