

基于玉米醇溶蛋白高分子材料的制备与应用进展

杨艳丽 何玉凤 刘洁 王燕 王荣民*

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室 甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘要 作为一种天然高分子,玉米醇溶蛋白(Zein)具有疏水性、可降解性、抗菌性等特点。本文在介绍 Zein 结构、组成及性质的基础上,首先介绍了 Zein 的提取与脱色方法;然后,总结了通过小分子与高分子改性制备 Zein 基高分子材料的方法;最后,综述了基于 Zein 的高分子材料在食品、生物医药、纤维、粘合剂以及其他行业的应用研究进展。作为一类生物相容与生物可降解的天然高分子材料,Zein 基材料在药物载体、食品包装、粘合剂等领域将具有更广泛的发展前景。

关键词 玉米醇溶蛋白 天然高分子材料 生物可降解高分子 药物载体

Advances in Preparations and Applications of Zein Based Polymer Materials

Yang Yanli, He Yufeng, Liu Jie, Wang Yan, Wang Rongming*

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract As a kind of natural polymer, Zein shows some characteristics, such as hydrophobic, biodegradable and antibacterial property. In this paper, the extraction and decoloration methods of Zein were introduced. Then, methods for preparation of Zein based materials using small molecules and polymer modification were summarized. Finally, applications of Zein based materials in food, biomedicine, fibre, adhesives and other industries were reviewed. In brief, as a kind of biocompatible and biodegradable natural polymer, Zein based materials will be applied in drug carriers, food packaging, adhesives and other areas, which will have a broader development prospects.

Keywords Zein, Natural polymer materials, Biodegradable polymer, Drug carriers

玉米是世界三大粮食作物之一,又是重要的饲料,由于其单产高,增产潜力大,在农业中占有重要的地位^[1]。玉米醇溶蛋白(也称玉米纤维素、醇溶谷蛋白)是一种无毒且易生物降解的天然高分子。1821年,Gorham首先分离发现了这种树脂般柔软、粘稠且高弹性的物质,并命名为 Zein。Zein 具有疏水性、可降解性、抗菌性等特点,可通过深加工,制备具有高附加值的生物基高分子材料。目前,已开发了适合商业用途的 Zein 生产工艺路线,并逐步应用到生物医药和工业生产领域^[2]。这里,就 Zein 作为高分子材料的研究进展进行综述。

1 玉米醇溶蛋白的结构与性质

玉米籽粒中蛋白质含量约占 10%,主要包括 68% 的醇溶蛋白(Zein)、22% 的谷蛋白(Glutelin)和 1.2% 的球蛋白(Globulin)与极少量白蛋白(Albumin)。Zein 在玉米胚体组织细胞中以蛋白颗粒形式存在,直径约为 1 μm。Zein 中主要的氨基酸包括非极性氨基酸、羟基氨基酸、酰胺氨基酸、含硫氨基酸、碱性氨基酸。Zein 由 α-Zein 与 β-Zein 为主的蛋白分子链组成^[3],其他两种为 γ-Zein 与 δ-Zein^[4,5]。还原剂将 β-Zein 的二硫键断裂后,即成为 α-Zein^[6,7]。大部分学者认

杨艳丽 女 25岁 硕士 主要从事环境友好高分子的研究。* 联系人 王荣民 男 博士 教授 从事功能高分子和环境友好高分子的研究。E-mail: wangrm@nwnu.edu.cn

国家自然科学基金项目(21263024 21364012)资助

2013-10-14 收稿 2014-01-28 接受

为 Zein 是一种球形蛋白。Zein 在乙醇溶液中能分散成 150 ~ 550 nm 的微粒^[8]。Zein 具有棒状或扁长椭圆的球体结构^[9]。通过小角度 X-衍射研究 Zein 的单元结构发现,1 个 Zein 分子含有 9 个同系物的重复单位,以氢键形成反平行结构^[10]。

Zein 为淡黄色无定形粉末,分子量 9.6 ~ 44 kDa(平均 3.5 kDa),等电点 $pI = 6.2$ (在 5 ~ 9 之间变化),玻璃化温度 165°C,热降解温度 320°C^[11]。Zein 不溶于水或纯的醇溶剂,但能在 60% ~ 95% 的醇/水中形成无规线团结构,从而大幅度提高了其分散性^[12]。Zein 可溶于强碱、十二烷基硫酸钠、高浓度尿素和醋酸等。另外,Zein 能在低浓度的盐溶液中析出,形成沉淀。

相比而言,部分可溶性天然高分子(例如,明胶、白蛋白、酪蛋白和单分子胶原蛋白等动物蛋白)在水性环境中溶解迅速,存在药物释放速度较快的缺点。相反,疏水性聚合物体系有可持续释放药物的能力,使药物分子在血液中有恒定的浓度或靶向到特定的细胞和组织蛋白。Zein 有很强的耐热性和耐脂性,并有覆膜形成性、粘结性、凝胶化性等外观特征,其膜在高温、高湿条件下具有良好的稳定性;Zein 还有肠溶性和抗氧化特点。相比其他蛋白,Zein 产量大、成本低,具有更高的商业价值。

2 玉米醇溶蛋白的提取与脱色

Zein 是利用其溶解性来提取的,如果 Zein 在某种溶剂中的溶解度大于 0.5% (w/v),则认为其是可溶的^[13]。常用提取溶剂是乙醇^[14,15]、异丙醇^[16]等。典型的提取工艺是^[17]:醇浸泡萃取→离心→盐析(沉淀或碱处理)→干燥,提取率达到 82.2%。用超声波技术从玉米蛋白粉中提取 Zein,提取率达到 27% 以上^[18]。用超临界 CO₂ 萃取提取 Zein^[19],提取率可提高 50.3%。

玉米黄粉含有脂类醇溶蛋白提取及水解阻碍因子,有特殊异味,且颜色较深。因此,需对提取物 Zein 进一步脱色。常用有机溶剂、活性炭脱色^[20],也可用超滤法、柱色谱法脱色。其中,超滤^[21]脱色是通过在室温、一定压力下采用超滤膜对蛋白的乙醇溶液过滤来达到脱色的目的。柱色谱法脱色是将 Zein 溶于 80% 的乙醇后,再进行色谱分离。

3 玉米醇溶蛋白材料的制备

Zein 水溶性差,由纯的 Zein 所制备的材料脆

性高、载药量低,限制了其在食品、医药等领域的应用。为了改善 Zein 的性能,拓宽其应用领域,已有物理、化学、生物法等多种方法改性 Zein。物理改性主要有蛋白质高压处理、热处理、微波及超声波处理、超临界流体萃取技术等^[22]。生物法改性主要有酶法改性^[23]和基因工程改性^[24]。

作为一类典型的聚酰胺类天然高分子,Zein 侧链上有氨基、羧基、巯基等活性基团,可使用小分子或高分子试剂,通过简单方法对 Zein 改性,从而改善 Zein 基材料的相容性和功能性^[25]。典型方法有水解(包括酸水解、碱水解、盐水解)、交联及化学修饰等。

3.1 功能基团修饰法制备玉米醇溶蛋白材料

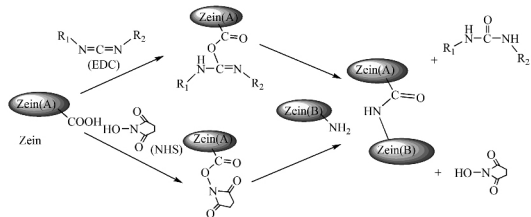
Zein 能与部分活性试剂(甘油、2-巯基乙醇)形成氢键,从而可改善 Zein 材料的吸水率^[26]。采用异氰酸酯改性可提高 Zein 的耐水性^[27]。用十二烷基酰氯改性得到的 Zein 基生物材料,随十二烷基酰氯含量的增加,改性 Zein 的玻璃化温度降低至 25.8°C;改性 Zein 基生物材料的断裂伸长率增加了 7 倍,机械强度减小,可作为生物可降解食品包装材料,也是很有前景的药物载体。将柠檬酸三丁酯(TBC)添加到 Zein 中可得到质量比在 10% ~ 50% 的膜,其中含 10% TBC 的 Zein 膜最柔韧和坚韧,Zein/TBC 膜在高相对湿度甚至浸没于水中都可保持完整的形态^[28]。可使用葡萄糖、果糖、半乳糖等单糖作为增塑剂,添加到 Zein 材料中,提高其拉伸强度,克服纯的 Zein 膜非常脆的缺点^[29]。

蛋白质 Zein 的亲核基团(如氨基、羟基)可通过酰化试剂(如羧基)反应,显著提高其可塑性与机械性能;也可以通过脱酰胺作用使蛋白分子中的羧基上 O⁻ 和 H⁺ 直接发生质子化作用,生成羧酸根离子,增加其溶解性,提高其功能特性^[30];通过酯化反应可改善蛋白膜的韧性、硬度等性能^[31]。共混改性中化学共混是将蛋白在适当介质中和某些能改善蛋白特性如溶解度的物质进行类似化学反应的操作,从而改善其功能特性^[32]。

3.2 交联法制备玉米醇溶蛋白材料

Zein 分子链中含有氨基、羧基等活性基团,可选用适当的交联剂,使蛋白质发生交联反应,生成不同性质的交联聚合物。戊二醛可使 Zein 发生交联,提高 Zein 的拉伸强度、柔韧性^[33]。采用 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)-碳化二亚胺(EDC)

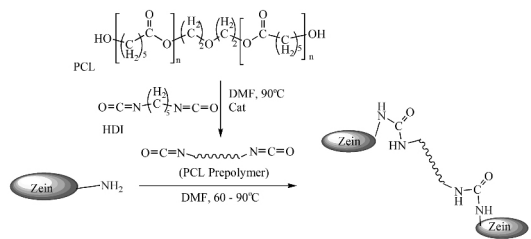
和 *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) 交联剂,使 Zein 发生交联,能改善其成膜性能^[34]。EDC 和 NHS 为两种温和且不导致蛋白变性的交联剂,其作用机理大致为水溶性 EDC 通过酰胺键形成共价键,NHS 则提高了反应中共价键成键的能力(图式 1)。



图式 1 Zein 通过 EDC 和 NHS 分别发生交联反应
Scheme 1 Amide bond formation between Zein molecules reacted with EDC and NHS

柠檬酸可用作无毒交联剂,制备静电纺丝 Zein 纤维^[35],交联后有效提高了其水稳定性及细胞生物相容性,拓宽了其在组织工程和医学领域的应用范围。

两端为异氰酸酯基团的聚己内酯 (PCL) 可作为高分子交联剂 (PCLH),对 Zein 进行高分子改性后,可提高 Zein 的韧性。当用 20 (wt) % ~ 50 (wt) % 的 PCLH 改性 Zein 时,浸入水中 24 h 的成型物比放置在相对湿度为 75% 环境中 24 h 的成型物,表现出更好的力学性能。Zein 与 PCLH 片段交联和水对 Zein 的增塑作用提高了 Zein 的耐水性^[36](图式 2)。



图式 2 Zein 通过高分子 PCLH 发生交联
Scheme 2 The polymer PCLH crosslinked with Zein

3.3 玉米醇溶蛋白/高分子材料的制备

Senna 等^[37]发现,将 Zein 与聚乙烯醇复合,可改善其韧性,进一步将丙烯酸通过辐射引发接枝聚合,可提高 Zein 基聚合物的相容性。Zein 可通过 4,4'-二叠氮-2,2'-芪二磺酸二钠盐与温敏性高分子聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAm) 发生交联,制备具有温敏性和 pH 敏感的 Zein 接枝高分子水凝胶^[38]。Zein 用聚乙二醇 (mPEG) 改性后,可有效结合小分子化合物(图 1),能使姜黄色素

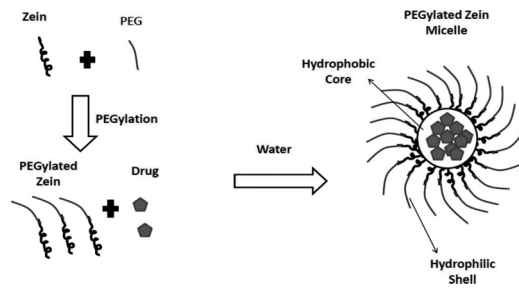


图 1 mPEG-Zein 胶束的形成过程^[39]
Fig. 1 The formation of mPEG-Zein micelle^[39]

的水溶性提高 1000 ~ 2000 倍,稳定性提高 6 倍。

天然高分子也可用于改性 Zein。Zein 胶体纳米粒子基抗菌膜可通过酪蛋白酸钠 (SC) 涂层制备,采用反溶剂法把百里酚负载于 Zein-SC 纳米粒子基膜中,显示了较高的力学阻力和水阻隔性能,同时,基膜比 Zein 膜有更好的延展性^[40]。碱性木质素 (AL) 对热塑性 Zein 的结构有影响^[41],Zein 的氨基酸和 AL 的功能基团间强烈的氢键,会引起 α -螺旋、 β -片层和 β -转角等二级结构的分子内和分子间的相互作用。Zein 也可用于改善合成高分子的性能。Tihminlioglu 等^[42]将 Zein 涂布在聚丙烯膜上,可改善膜的水蒸气和氧阻隔性能,水蒸气透过率随 Zein 浓度的增大而显著下降;在 Zein 中加入增塑剂后再涂布在聚丙烯膜上,氧透过率下降为原来的 1/3。Jiang 等^[43]用 Zein 为芯基体,聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 为鞘聚合物,采用同轴电纺技术制备的纳米纤维,可用于双相药物释放纳米结构。将 Zein 与聚乳酸 (PLAG) 复合,制备的双组分纳米复合纤维膜可增大其拉伸应力^[44]。

4 玉米醇溶蛋白材料的应用

Zein 近年来被广泛应用于食品、医药、印染、造纸工业、纺丝等领域。利用 Zein 无毒和较好的成膜性,可制备可降解食品包装材料、保鲜膜、缓释材料等。以 Zein 为基质同时添加其他物质(多糖、蛋白质或脂肪酸等)制成的膜,具有复合材料各自成膜的优点。

4.1 生物医用材料

Zein 既能用于制备生物活性肽和药物,也可制备药品包封材料^[45],如载体材料^[46]和支架材料^[47]等。Zein 剂型的几何形状多为圆柱体、棒状体、薄膜、粘滞凝胶或液体。Zein 在体内有很好的靶向作用,因此被开发制成微球壁材^[48]等控释

制剂^[49]的药用辅料。Zein 因其良好的成膜性、胃内难消化等优点被用于药物的载体,直接喷涂 Zein 能减缓药物的释放^[50] Zein 涂膜可在高相对湿度中释放活性成分并能缓慢释放。Lai 等^[51]制备了一种新型的 Zein 包封 5-氟尿嘧啶(5-FU)的载药微球,可作为静脉注射靶向药物。图 2 设计了一种新型的药物载体,TPGS1000 乳化的纳米粒子(TZN)可提高黄豆苷的口服生物利用度。孙庆申等^[52]以 Zein 为原料制备了蛋白微球,该微球极大程度上抑制了释药初期的突释现象。Chen 等^[53]研究了禁食和膳食条件下大豆分离蛋白(SPI)微球、Zein 和 SPI-Zein 复合微球作为营养物质运输工具在人工消化系统中的性能,结果显示核黄素在小肠中吸收的可利用度 4 h 内达负载总量的 90%。

Zein 在细胞培养多孔支架^[54]及药物控释^[55]等方面都表现出较好的生物相容性和可降解性。有效控制药物摄入人体后的释放时间和速度是当前医学的研究目标^[56]。Wang 等^[57]用甘露醇作为致孔剂,添加硬脂酸或油酸,制得的管状孔结构的 Zein 支架材料,孔径 100 ~ 380 μm,孔隙率约 80%,并试验了兔子皮下植入改变 Zein 支架的脆性。

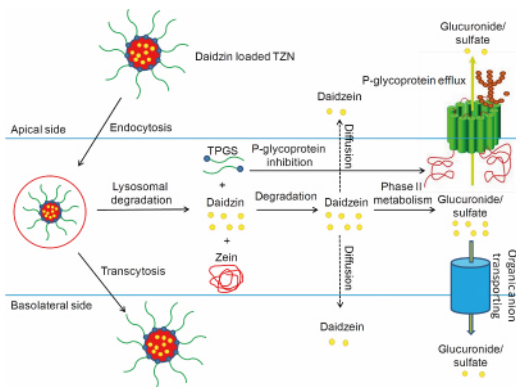


图 2 Zein 基纳米粒子(TZN)的制备过程^[58]

Fig. 2 The preparation of TZN^[58]

由于醇溶蛋白中独特的氨基酸组成及较高的活性,用 Zein 可制备活性肽。通过生物工程对 Zein 改性可制备具有水溶性和一定功能的活性肽,可减少酒精毒性,具有抗辐射、抗疲劳、降血压和治疗肝病等特性,也可用于保健品的生产。张强等^[59]制备的具有抗氧化活性的玉米肽,能明显抑制溶血反应的发生,有效保护红细胞结构的完整性,且对由半胱氨酸(CYS)-Fe²⁺激发的肝脏、心脏和脑组织匀浆中丙二醛(MDA)含量的升高

有抑制作用,可有效减弱体外脂质过氧化反应。代衍峰等^[60]对玉米蛋白肽的组成与抗氧化活性进行了研究,并分离得到了具有高活性的抗氧化肽。王晶等^[61]通过测定不同水解时间的水解物对卵磷脂氧化体系的抑制能力及其水解物的还原能力,研究了玉米蛋白的抗氧化活性。用酶解法水解 Zein 制备玉米功能肽的研究表明,Zein 肽及其各种分离组分都具有抗氧化特性^[62]。Zein 的抗氧化性可用于保护食品原料,如鱼油等^[63],在形成和制备过程中不被氧化。Liang 等^[64]研究了没食子酸辛酯和没食子酸丙酯对 Zein/甘油膜的分子流动性、氧渗透性和微观结构的影响,当两种抗氧化剂的含量相同时都可增加 Zein 基质的流动性,显著增加了膜的氧渗透性。

4.2 功能性食品包装材料

Zein 具有独特的成膜特性,无需使用添加剂即可制成薄膜,并具有良好的耐水性、阻隔性和机械性能^[65],还具有抗紫外线、保香、不透油、防静电等特性,对细菌也有一定的抑制作用。Zein 作为食品包装材料主要应用在保鲜、抗菌和生物活性包装等方面。例如,将 Zein 膜用于果蔬类食品的保鲜,能有效保持水果和蔬菜中的水分,防止果皮皱缩;若喷涂于糖果上,可防止糖果软化,不变形。Zein 还可作为花生、杏仁等含油成分较高的食品的涂层剂,能减少油脂成分与空气接触,防止被氧化和酸败。采用红藻类衍生物角叉菜胶、云母与 Zein 谷蛋白结合制得的复合膜,可延长食品的保质期^[66]。三嵌段共聚物普朗尼克和 Zein 制备的复合材料能降低 Zein 膜的天然脆性^[67]。用 Zein 制作的抗菌活性包装材料^[68,69]能释放抗菌化合物使其进入食品,可抑制或减缓储存过程中细菌的生长^[70]。Zein 也可作为薄膜涂层,由酪蛋白酸钠涂层制备了新型的 Zein 胶体纳米粒子基抗菌膜^[40]。Cho 等^[71]用 Zein 和大豆蛋白制成的膜包装橄榄油时能起到很好的阻氧作用,减缓橄榄油的腐败。结合 Zein 基单层和多层膜载 35 (wt)% 百里酚后可得到可食性高分子复合材料^[72]。Arcan 等^[73]在 Zein 膜中加入酚酸类增塑剂,复合膜在水中几乎可完全溶解。此外,Zein 中添加不同酚类的快餐盒和其他带油食品的包装材料不被油脂渗透,将其放入油锅煮沸也不易变性。

4.3 纤维材料和粘合剂

Zein 早期被用于纺织纤维为基础的服饰和

家具填料^[74]。Croston等^[75]发展了用碱水溶解Zein然后挤压成丝的湿法来制造纤维。目前Zein的电纺研究相对较少,主要以乙醇水溶液为溶剂,但纤维的形态易出现缎带状^[76,77]。在Zein中添加不同量的没食子酸可获得亚微米的超细纤维,可用于微生物骨架材料^[78]。Zein纤维抗酸、碱和大部分有机溶剂,不被破坏羊毛的虫或蛾侵蚀,具有出色的抗老化特性。Lin等^[79]研究了胶原蛋白和Zein在醋酸水溶液中的静电纺丝,提高了胶原蛋白的可纺性,电纺丝膜的纤维直径、表面润湿性能、机械性能、体外降解性能和粘附能力都可通过改变胶原蛋白/Zein的比例调节。另外,从Zein溶液中电纺制作的微束与用其他工艺制作的一维微结构明显不同^[80]。

在Zein的醇溶液中添加脂肪酸后,可作为粘剂使用。对于木材、金属等的粘合只需改变添加剂成分,还可用作垫圈、鞋填充物和瓶盖衬垫^[81]。Zein的醇溶液及凝胶具有强的粘结性,把10%~30%的Zein乙醇溶液加热,凝胶化后的膏糊具有粘合作用。Parris等^[82]研究了Zein用于玻璃表面的胶粘性,还可利用Zein的热塑性进行熔融压粘。此外,粉末可直接作压片粘合剂使用。

4.4 其他行业

Zein具有良好的成膜性、保湿性及抗氧化性等优良特性,可用作保湿剂添加到化妆品中^[83]。用Zein制成的保湿面膜,能保持皮肤水分,有效降低体内胆固醇,去除老化角质,使黯沉肤色明亮富有弹性,能增强肌肤对保养品的吸收力。

Zein蛋白微球可用于杀虫剂、肥料或试剂的缓释。Zein与激素混合用于包埋杀虫剂,能消除害虫和减少杀虫剂的气味。Zein与松脂混合后能制作轮船发动机室地板的涂料。利用Zein覆膜过的纸张具有光泽、抗划特性,防止油脂的渗透,可用于光泽杂志封面、厕所清洁堵塞、制作干化学测试剂、伤口涂剂等。Zein与导电聚合物混合后具有抗电磁干扰、静电放电的特点,可用于飞机引擎焊接材料,并能提高唱片的抗磨损性和音色。Zein还能用于胶片的底层涂膜和单片相纸的保护膜等^[84]。

5 结语

随着对能源与资源危机意识的增强,人们开始关注用生物材料取代石油原料。成膜性、抗氧化性等优良且无毒的Zein倍受关注。有关研究

与开发正在开展之中:(1)如何找到一种简单、经济的提取Zein的方法,是提高玉米蛋白粉的价值并增加玉米醇溶蛋白附加值的关键;(2)以Zein为基质,添加其他功能性物质或通过高分子改性,制备Zein基高分子材料,并发挥其特殊性能;(3)Zein作为载体对药物具有很好的控释性能,其在医药领域将具有更广阔的发展前景。

参 考 文 献

- [1] H M Lai, G W Padua, L S Wei. *Cereal Chem.*, 1997, 74 (6): 771~775.
- [2] M Zhang, C A Teitmeier, E G Hammond, et al. *Cereal Chem.*, 1997, 74 (5): 594~598.
- [3] P Nonthanum, Y Lee, G W Padua. *J. Agr. Food Chem.*, 2012, 60: 1742~1747.
- [4] E Corradini, L H C Mattoso, D S Rosa et al. *Polym. Adv. Technol.*, 2004, 15 (6): 340~345.
- [5] Q X Wu, S Hiroshi, I Seiichiro. *Polymer*, 2003, 44 (14): 3901~3908.
- [6] J F Wang, P H Geil, D R J Kolling et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2003, 51 (20): 5849~5854.
- [7] H Chanvrier, P Colonna, G D Valle et al. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 59 (1): 109~119.
- [8] Y C Guo, Z D Liu, H An et al. *J. Cereal Sci.*, 2005, 41 (3): 277~281.
- [9] A S Tatham, J M Field, V J Morrisll et al. *J. Biol. Chem.*, 1993, 268 (35): 26253~26259.
- [10] N Matsushima, G Danno, H Takezawa et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 1339 (1): 14~22.
- [11] M Cheryan. *USP*, 6169217B1, 2001.
- [12] G W Selling, S A H Hamaker, D J Sessa. *Cereal Chem.*, 2007, 84(3): 265~270.
- [13] D J Sessa, A Mohamed, J A Byars et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 105 (5): 2877~2883.
- [14] 郑喜群, 刘晓兰, 林倩. *粮油食品科技*, 2001, 9 (5): 26~27.
- [15] T B Osborne. *Science*, 1908, 28 (718): 417~427.
- [16] C D Evans, R H Manley. *Ind. Eng. Chem.*, 1941, 33 (11): 1416~1417.
- [17] 刘雪雁, 殷立君. *中国粮油学*, 1996, 11 (2): 23~25.
- [18] 黄国平, 温其标, 杨晓泉等. *食品与发酵工业*, 2002, 28 (10): 1~5.
- [19] 王大为, 邵信儒, 张艳荣. *食品科学*, 2005, 26 (8): 166~169.
- [20] D J Sessa. *USP*, 7939633, 2011.
- [21] M Cheryan. *USP*, 6169217, 2001.
- [22] 金英姿, 王大为, 张艳荣. *粮油加工与食品机械*, 2005, 9: 84~86.
- [23] 刘萍, 陈黎斌, 杨严俊. *食品工业科技*, 2006, 27 (5): 117~122.
- [24] A Mannheim, M Cheryan. *Cereal Chem.*, 1993, 70 (2):

- 115 ~ 121.
- [25] 张革平,于静娟,朱登云等. 中国农业科学,2004,7(12):1946~1950.
- [26] T Gillgren, S A Barker, P S Belton et al. *Biomacromolecule*, 2009, 10 (5): 1135~1139.
- [27] D J Sessa, H N Cheng, S Kima et al. *Ind. Crop. Prod.*, 2013, 43: 106~113.
- [28] K Shi, H L Yu, S L Rao et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2012, 60 (23), 5988~5993.
- [29] B Ghanbarzadeh, A R Oromiehie, M Musavi et al. *Food Res. Int.*, 2006, 39 (8): 882~890.
- [30] 李红梅,侯立琪,马兴胜. 粮食与饲料业,2007,4: 19~21.
- [31] K Shi, Y Huang, H Yu et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2011, 59 (1): 56~61.
- [32] J M Ruso, N Deo, P Somasundaran. *Langmuir*, 2004, 20 (21): 8988~8991.
- [33] J S David, A Mohamed, J A Byars. *J. Agr. Food Chem.*, 2008, 56 (16): 7067~7075.
- [34] S Kim, D J Sessa, J W Lawton. *Ind. Crop. Prod.*, 2004, 20 (3): 291~300.
- [35] Q Jiang, N Reddy, Y Yang. *Acta Biomater.*, 2010, 6: 4042~4051.
- [36] Q X Wu, H S Sakabe, S Isobe. *Polymer*, 2003, 44: 3901~3908.
- [37] M M Senna, S Salmieri, A W El-Naggar et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2010, 58 (7): 4470~4476.
- [38] L Bromberg. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 504~507.
- [39] S Podaralla, R Averineni, M Alqahtani et al. *Mol. Pharma.*, 2012, 9: 2778~2786.
- [40] K K Li, S W Yin, X Q Yang et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2012, 60 (46): 11592~11600.
- [41] M Oliviero, L Verdolotti, E D Maio et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2011, 59 (18): 10062~10070.
- [42] F Tihminlioglu, I D Atik, B Ozen. *J. Food Eng.*, 2010, 96 (3): 342~347.
- [43] Y N Jiang, H Y Mo, D G Yu. *Int. J. Pharma.*, 2012, 438: 232~239.
- [44] 张文杰. 浙江理工大学硕士学位论文,2010.
- [45] D Xiao, P M Davidson, Q Zhong. *J. Agr. Food Chem.*, 2011, 59 (13): 7393~7404.
- [46] Q Jiang, Y Yang. *J. Biomater. Sci.-E.*, 2011, 22 (10): 1393~1408.
- [47] Q Jiang, N Reddy, Y Yang. *Acta Biomater.*, 2010, 6 (10): 4042~4051.
- [48] P L Hurtado, S Murdan. *J. Drug Deliv. Sci. Tech.*, 2005, 15 (4): 267~272.
- [49] H X Guo, Y P Shi. *Int. J. Pharm.*, 2009, 370 (1-2): 81~86.
- [50] D M R Georget, S A Barker, P S Belton. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2008, 69 (2): 718~726.
- [51] L F Lai, H X Guo. *Int. J. Pharm.*, 2011, 404 (1-2): 317~323.
- [52] 孙庆申,林志新. 黑龙江畜牧兽医,2005,10: 13~15.
- [53] L Y Chen, G Hebrard, E Beyssac et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2010, 58 (17): 9861~9867.
- [54] J Dong, Q Sun, J Y Wang. *Biomaterials*, 2004, 25 (19): 4691~4697.
- [55] H J Wang, Z X Lin, X M Liu et al. *J. Control. Rel.*, 2005, 105 (1-2): 120~131.
- [56] E Erdal, D Kavaz, M Sam et al. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 2012, 8 (5): 800~808.
- [57] H J Wang, S J Gong, Z X Lin et al. *Biomaterials*, 2007, 28 (27): 3952~3964.
- [58] T Zou, L W Gu. *Mol. Pharmaceutics*, 2013, 10 (5): 2062~2070.
- [59] 张强,阚国仕,陈红漫. 中国粮油学报,2005,20(5): 36~39.
- [60] 代衍峰,何志勇,陈杰. 食品与机械,2008,24(5): 5~8.
- [61] 王晶,孔保华,刘玉花. 食品工业科技,2008,29(1): 101~103.
- [62] 李鸿梅,徐力,杨锐. 中国油脂,2009,34(9): 19~23.
- [63] J X Fu, H J Wang, Y Q Zhou et al. *C-Mater.*, 2009, 29 (4): 1161~1166.
- [64] J Liang, R D Ludescher. *J. Agr. Food Chem.*, 2011, 59 (24): 13173~13180.
- [65] Q Zhong, H Tian, S Zivanovic. *J. Food Proc. Pres.*, 2009, 33 (2): 255~270.
- [66] M D Sanchez-Garcia, L Hilliou, J M Lagaron. *J. Agr. Food Chem.*, 2010, 58 (11): 6884~6894.
- [67] J Li, Y Q Li, T C Lee et al. *J. Agr. Food Chem.*, 2013, 61 (6): 1309~1318.
- [68] D M R Georget, S A Barker, P S Belton. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2008, 69 (2): 718~726.
- [69] G C Mecitoflu, A Yemencioğlu, A Arslanoflu. *Food Res. Int.*, 2007, 40 (1): 80~91.
- [70] M A Del Nobile, A Conte, A L Incoronato et al. *J. Food Eng.*, 2008, 89 (1): 57~63.
- [71] S Y Cho, S Y Lee, C Rhee. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2010, 43 (8): 1234~1239.
- [72] M Mastromatteo, G Barbuzzi, A Conte. *Innov. Food Sci. Emerg.*, 2009, 10 (2): 222~227.
- [73] I Arcan, A Yemencioğlu. *Food Res. Int.*, 2011, 44 (2): 550~556.
- [74] D N Martin. *USP*, 3497369, 1970.
- [75] C B Croston, C D Evans, A K Smith. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, 37 (12): 1194~1198.
- [76] T Miyoshi, K Toyohara, H Minematsu. *Polym. Int.*, 2005, 54 (8): 1187~1190.
- [77] S Torresginer, E Gimenez, J M Lagaron. *Food Hydrocolloid.*, 2008, 22 (4): 601~614.
- [78] Y P Neo, S Ray, J Jina et al. *Food Chem.*, 2013, 136 (2): 1013~1021.

- [79] J Lin , C Li , Y Zhao et al. ACS Appl. Mater. Interf. , 2012 , 4 (2) : 1050 ~ 1057.
- [80] G W Selling , J Lawton , S Bean et al. J. Agr. Food Chem. , 2005 , 53 (23) : 9050 ~ 9055.
- [81] B A McGowan , S Y Lee. Food Qual. Prefere. , 2006 , 17 (3 - 4) : 296 ~ 306.
- [82] N Parris , L C Dickey. J. Agr. Food Chem. , 2003 , 51 (13) : 3892 ~ 3894.
- [83] 黄国平 , 温其标 , 杨晓泉. 华南理工大学学报 , 2004 , 32 (3) : 37 ~ 40.
- [84] Q X Wu , T Yoshino , M Musavi et al. Polymer , 2003 , 44 (14) : 3909 ~ 3919.

网络版论文摘要

w2014007

3,5-二溴水杨醛缩-2-氨基苯并噻唑席夫碱的合成、晶体结构和分子动力学模拟研究

赖丽燕 刘峥 刘进 刘洁 谢思维

(桂林理工大学化学与生物工程系 桂林 541006)

摘要 以 2-氨基苯并噻唑和 3,5-二溴水杨醛为原料合成了席夫碱化合物 $C_{14}H_8Br_2N_2OS$,用元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱、荧光光谱和热重分析对其结构进行了表征 ,并研究其谱学性质。X-射线单晶衍射表明 ,晶体结构属单斜晶系 ,空间群 $P2_{1/c}$,晶胞参数: $a = 12.0433(4)$ nm $b = 8.0953(3)$ nm $c = 14.7077(5)$ nm $V = 1389.85(8)$ Å³ $Z = 4$ $D_c = 1.969$ mg/m³ $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0338$ $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0657$ 。该化合物通过氢键 C—H \cdots Br 和卤键 N \cdots Br 以及分子间的 $\pi - \pi$ 堆积作用形成了稳定的二维网络结构。利用动力学 Materials Studio 5.5 模拟软件 ,对席夫碱分子在金属表面的吸附行为以及缓蚀机理进行了研究 ,并对相关径向分布函数进行了分析。

关键词 2-氨基苯并噻唑 席夫碱 合成 分子结构 分子动力学

Study on Synthesis , Crystal Structure and Molecular Dynamics Simulations of 3,5-Dibromosalicylaldehyde and 2-Aminobenzothiazole Schiff Base

Lai Liyan , Liu Zheng , Liu Jin , Liu Jie , Xie Siwei

(College of Chemical and Biological Engineering , Guilin University of Technology , Guilin 541004)

Abstract Schiff base $C_{14}H_8Br_2N_2OS$ has been synthesized *via* the reaction of the 3,5-dibromosalicylaldehyde with the 2-aminobenzothiazole and characterized by elemental analysis , IR , UV-Vis , fluorescence spectra and TG analysis. Its crystal structure was determined by XRD. The crystal of as-synthesized Schiff base belongs to monoclinic system with space group $P2_{1/c}$, $a = 12.0433(4)$ nm , $b = 8.0953(3)$ nm , $c = 14.7077(5)$ nm , $V = 1.389.85(8)$ nm³ , $Z = 4$ $D_c = 1.969$ mg/m³ , $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0338$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0657$. The Schiff base is linked into two-dimensional network structure through weak intermolecular C—H \cdots Br hydrogen bonds , N \cdots Br halogen bonds , and $\pi - \pi$ interactions. The adsorption behavior and adsorption mechanism of the Schiff base molecules on metal surface and the analysis of pair correlation functions have been investigated with the aid of molecular dynamics (MD) simulations software Materials Studio5.5.

Keywords 2-Aminobenzothiazole , Schiff bases , Synthesis , Molecular structure , Molecular dynamics