

文章编号: 1005—8893 (2002) 03—0019—03

水溶液中环糊精和二取代苯包结过程热力学的 可见光谱研究^{*}

殷开梁

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 报道了水溶液中 β -环糊精主体与二取代苯客体包结过程的可见光谱研究结果。实验测定出不同温度下 β -环糊精主体和不同二取代苯客体间包结过程的平衡常数及 298 K 时包结过程的热力学函数变量, 结果表明, 苯环取代基的疏水性及客体的几何构型对主客体间的包结作用存在重要影响。

关键词: β -环糊精; 二取代苯; 可见光谱; 包结平衡常数; 热力学行为

中图分类号: O 642; O 657. 31

文献标识码: A

环糊精 (Cyclodextrin, 简称 CD) 是由 6 至 8 个环葡萄糖 (寡糖) 单元通过 1, 4-糖苷键连接而成的筒状分子。腔体的内侧是疏水的, 外侧是亲水的。

CD 主体能和不同的客体分子依靠相互间非共价键力而发生包结作用, 包结的程度受主体疏水腔的大小、腔口的位阻和客体的性质等的影响^[1, 2]。溶液中的包结作用包括主客体间的包结与包结物的解离两个相反的过程, 即包结平衡。通过对不同温度下主客体间包结物稳定常数的测定可以计算出包结过程的热力学函数变化^[1]。通过讨论包结过程的热力学行为可以观察客体的取代基的性质和位置对包结物稳定性的影响, 从而对超分子主客体间作用力的性质有更进一步的了解。

1 实验部分

1.1 药 品

β -CD 为化学纯, 经沸水两次提纯; 氢醌、对氨基苯甲酸、邻、对、间羟基苯甲酸为分析纯, 甲基橙为化学纯。

1.2 可见光谱测定

可见光谱在上海分析仪器厂生产的 721 分光光度计上测定, 温度控制采用江苏太仓光明实验分析仪器厂生产的 HZ—881K 台式多用恒温振荡器, 温度分别恒定在 16、21、26、31、36、41 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 溶液配制

1.3.1 缓冲溶液的配制

电子天平称取无水 Na_2SO_4 9.462 g, 用 50 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶解, 定量转移到 100 mL 容量瓶中, 蒸馏水定容。总离子强度为 $5.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.3.2 甲基橙溶液的配制

电子天平称取甲基橙 0.016 0 g, 蒸馏水溶解, 定量转移到 500 mL 容量瓶中, 定容。浓度为 $0.984\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3.3 β -CD 溶液的配制

电子天平称取 β -CD 5.677 g, 蒸馏水溶解, 定量转移到 500 mL 容量瓶中, 定容。浓度为 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3.4 主客体包结物平衡系统的配制

缓冲溶液、甲基橙溶液、 β -CD 溶液、客体按

^{*} 收稿日期: 2002—07—04

作者简介: 殷开梁 (1965—), 男, 江苏泰兴人, 硕士, 副教授, 主要从事超分子化学和分子模拟方面的研究。

一定比例混合, 控制离子强度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 甲基橙浓度为 $1.377 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 恒温振荡数小时, 待测。

2 结果与讨论

2.1 测定原理

甲基橙是一种常用的指示剂, 其在可见光区的最大吸收波长随溶液的酸度而变, 利用缓冲溶液控制溶液 pH 为 0.3, 此条件下甲基橙的最大吸收波长为 515 nm。甲基橙作为一种有机客体分子, 可以和环糊精主体发生包结作用^[3]。包结后甲基橙的摩尔吸光系数会发生变化, 利用 Hildebrand—Benesi 方程 $\frac{[G]_0}{\Delta A} = \frac{K_d}{\Delta \epsilon} \cdot \frac{1}{[CD]_0} + \frac{1}{\Delta \epsilon}$, 其中, $[G]_0$ 、 $[CD]_0$ 、 ΔA 、 K_d 及 $\Delta \epsilon$ 分别表示客体起始浓度、主体起始浓度、包结前后吸光度的变化、包结物的解离常数及包结前后的摩尔吸光系数的变化。以 $[G]_0/\Delta A$ 对 $1/[CD]_0$ 作图 (见图 1), 由直线的斜率和截距可得 K_d 及 $\Delta \epsilon$ 值。

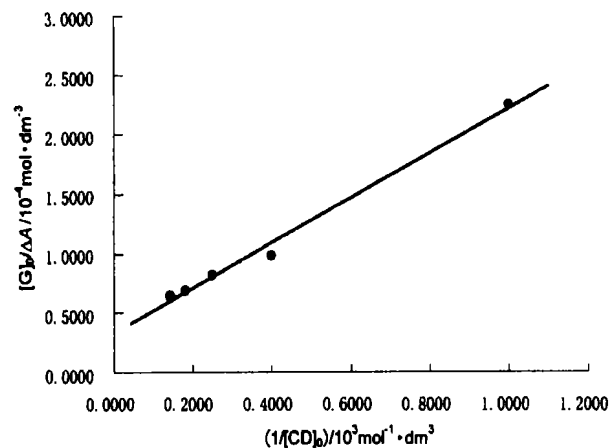


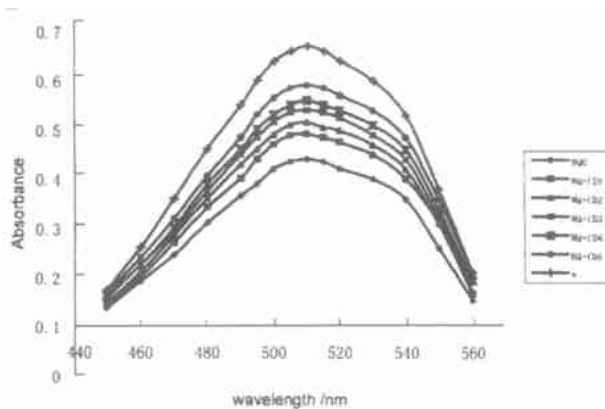
图 1 16 °C 时甲基橙和 CD 的 $[G]_0/\Delta A \sim 1/[CD]_0$ 图

维持主体、甲基橙和缓冲溶液的浓度不变, 加入不同浓度的取代苯客体, 在一定温度下平衡后测定系统的吸光度 (图 2)。根据竞争反应和同时平衡原理, 利用自编的 FORTRAN 程序对不同浓度的取代苯客体和主体包结系统的包结平衡常数进行求解, 计算出平均值。结果列于表 1 和表 2 中。

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 CD 和各种客体形成包结物的稳定常数

实验测得的 CD 主体和甲基橙客体的包结物解离常数及摩尔吸光系数的变化见表 1。



HQ0, HQ + CD1, HQ + CD2, HQ + CD3, HQ + CD4, HQ + CD5 分别表示氢醌浓度为 0, 4.977×10^{-3} , 0.010, 0.015, 0.020, 0.030, 0.040 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; * 表示没有 CD 只有甲基橙

图 2 21 °C 时氢醌和 CD 平衡系统的可见吸收光谱

表 1 不同温度下 β -CD 与甲基橙包结物的 K_d 及 $\Delta \epsilon$ 值

T/K	$K_d/(\text{mmol}/\text{dm}^3)$	$\Delta \epsilon/(\text{cm}^2 \cdot \text{mol}/\text{dm}^3)^{-1}$
289	2.42	27.0
294	2.82	29.4
299	3.29	32.4
304	3.70	34.0
309	4.30	35.1
314	4.90	36.0

表 1 中可看出, 随着温度的升高, 甲基橙与 CD 形成包结物的稳定性降低, 说明包结过程应是放热过程; 同时, $\Delta \epsilon = \epsilon_0 - \epsilon$ 约 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 与 ϵ_0 约 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 相比说明甲基橙被包结后发生很明显的消光现象, 这是超分子的重要特征之一^[4]。

不同温度下取代苯主体与 CD 的包结物的稳定常数见表 2。

从表中看出, 实验所选用的二取代苯都能很好地与 CD 主体发生包结作用, 且温度升高, 包结物的稳定性降低。

表 2 不同温度下各种客体与 β -CD 包结物的稳定常数 K_a

T/K	289	294	299	304	309	314
对苯二酚	477.4	390.9	329.4	268.8	329.5	115.0
对氨基苯甲酸		447.5	264.2	202.1	118.6	82.2
对羟基苯甲酸		3832	1800	1260	706	397
邻羟基苯甲酸			484.7	340.4	214.4	162.1
间羟基苯甲酸			945.3	673.0	447.3	257.8

2.2.2 包结过程热力学函数变量的计算

根据化学热力学原理, 在温度变化不是很宽的凝聚系统中发生的过程, 如本论文所讨论的包结过程, $\Delta_{\text{bind}} H^\circ$ 及 $\Delta_{\text{bind}} S^\circ$ 近似为常数, 包结物稳定常数 $\ln K_a$ 与 $1/T$ 间应有线性关系 (图 3), 由直线的斜率和截距分别可求出 $\Delta_{\text{bind}} H^\circ$ 和 $\Delta_{\text{bind}} S^\circ$ 。由此计

算出的热力学函数变量 $\Delta_{\text{bind}} H^\circ$, $\Delta_{\text{bind}} S^\circ$, $\Delta_{\text{bind}} G^\circ$ 以 298 K 时的变量表示, 结果列于表 3 中。

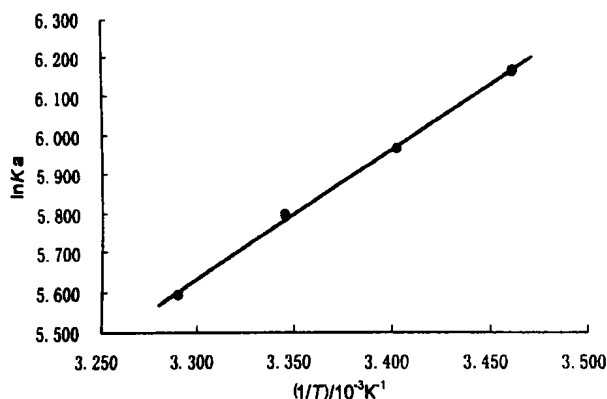


图 3 氢醌与 CD 包结物的稳定常数与温度关系图

表 3 各种客体与 CD 包结过程的热力学函数变化 (298 K)

客体	$\Delta_{\text{bind}} G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_{\text{bind}} H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_{\text{bind}} S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
对苯二酚	-14.4	-27.7	-41.9
对氨基苯甲酸	-14.2	-64.3	-168.1
对羟基苯甲酸	-19.2	-83.9	-217.1
间羟基苯甲酸	-17.3	-67.1	-167.1
邻羟基苯甲酸	-15.5	-139.9	-417.4

从表中数据可看出: ①实验所选用的二取代苯都易与 CD 发生包结作用, 包结过程的 $\Delta_{\text{bind}} G^\circ$ 都有较大的负值; ②不同客体的焓与熵之间有很好的线性补偿关系^[5], 结果说明 β -CD 包结上述苯衍生物是放热反应并伴随有负的熵贡献, 可以认为包结过程主要是焓控制的过程; ③苯甲酸系列的 $\Delta_{\text{bind}} H^\circ$, $\Delta_{\text{bind}} S^\circ$ 绝对值大于苯酚, 这可能与羧基比羟基大且更具疏水性有关; ④氨基与羟基相比, 包结过程的热力学函数变化的绝对值要小, 这可能是因为苯甲酸系列包结时可能是羧基先进入 CD 的疏水腔, 而使羟基或氨基朝向溶剂中, 相比而言, 羟基

比氨基更具亲水性, 从而使前者的包结物比后者更稳定; ⑤同样的二取代苯如羟基苯甲酸, 羟基在间位或邻位时包结物的稳定性比羟基在对位时要小, 应与立体位阻有关; ⑥从理论上讲, 负的焓变源于主客体间的范德华作用力和偶极-偶极相互作用, 而分子几何形状引起的空间障碍和空腔对客体分子平移和旋转自由度的限制是负熵变的起因。

3 结 论

利用可见光谱手段可测定水溶液中主体 β -CD 和客体间包结过程的平衡常数和热力学行为。实验表明, 对二取代苯能与 CD 形成较稳定的超分子包结物; 包结过程均由焓控制并存在焓熵线性补偿关系; 客体的取代基的疏水性及立体位阻对包结物的稳定性存在较明显的影响。

参考文献:

- [1] 童林荟. 环糊精化学基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] 殷开梁, 陈正隆. 真空条件下 β -环糊精和对甲酚包结过程的分子动力学模拟 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (4): 27-29.
- [3] Matsui Y, Mochida K. Binding Forces Contributing to Association of Cyclodextrin with Alcohol in an Aqueous Solution [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1979, 52 (10): 2 808-2 814.
- [4] 殷开梁, 徐端钧, 孙小强, 等. 超分子领域物理化学研究进展 [J]. 化学进展, 1997, 9 (4): 337-354.
- [5] Rekharsky M V, Inoue Y. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins [J]. Chem Rev, 1998, 98: 1 875-1 917.

Visible Spectrum Study on Thermodynamics of the Binding Process of Cyclodextrin and Di-substituted Benzene in Aqueous Solution

YIN Kai-liang

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The Vis research result of binding processes of host β -cyclodextrin and guest di-substituted benzenes in aqueous solution is reported in this article. Equilibrium constants under varied temperature and thermodynamic function variables under 298 K of the binding processes were determined by the experiment. It shows that the hydrophobicity of varied aromatic substituted group and the configuration of guest have played an important role in the binding interaction between host and guest.

Key words: β -cyclodextrin; di-substituted benzene; Vis spectrum; binding equilibrium constant; thermodynamic behavior