[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

纤维素纤维接枝 β -环糊精对苯二酚类分子的包络识别性能

万军民* 胡智文 陈文兴 郑世睿 吕慎水 张 利

(浙江理工大学, 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要 用分光光度滴定法在不同温度、不同 pH 值条件下测定了纤维素纤维接枝 β -环糊精与苯二酚类分子形成超分子包合物的表观热力学参数. 化学计量法表明, 纤维素纤维接枝 β -环糊精上环糊精与客体苯二酚类分子形成了 1:1 的超分子包合物. 从主-客体间包合物的表观热力学参数、尺寸关系、溶液 pH 值、包合时间等因素讨论了纤维上环糊精对客体苯二酚类分子的分子识别机制. 结果表明, 纤维素纤维接枝 β -环糊精上环糊精对苯二酚类分子不同位置羟基具有分子选择性和识别能力.

关键词: β -环糊精, 纤维素纤维, 包含性能, 分子识别, 苯二酚

中图分类号: O641, TQ342

Molecular Inclusion Recognition of Dihydroxybenzenes by Cellulose Fibre Grafted β -cyclodextrin

WAN, Jun-Min* HU, Zhi-Wen CHEN, Wen-Xing ZHENG, Shi-Rui

LU, Sheng-Shui ZHANG, Li

(Key Laboratory for Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China)

Abstract The complex stability constants for the 1:1 inclusion complexation of various dihydroxybenzenes (pyrocatechol, hydroquinone, resorcinol) with cellulose fibre grafted β -cyclodextrin have been determined by means of spectrophotometric titrations at different temperatures in aqueous solutions with different pH values. The molecular recognition mechanism for various complexes of dihydroxybenzenes and β -cyclodextrin is discussed from the viewpoint of stability constants, apparent thermodynamic parameters, the size/shape-fit, multiple recognition, and pH value of inclusion systems of dihydroxybenzenes between the host cavity and the guest molecules. The results show that the cellulose fibre grafted β -cyclodextrin possesses a special binding ability and molecular selectivity for dihydroxybenzenes, the complex stability constants of dihydroxybenzenes are $K_a(\text{resorcinol}) > K_a(\text{hydroquinone}) > K_a(\text{pyrocatechol})$, apparent thermodynamic parameters of dihydroxybenzenes are $\Delta H(\text{resorcinol}) < \Delta H(\text{hydroquinone}) < \Delta H(\text{pyrocatechol})$ and $\Delta S(\text{resorcinol}) < \Delta S(\text{hydroquinone}) < \Delta S(\text{pyrocatechol})$.

Keywords: β -cyclodextrin, Cellulose fibre, Inclusion properties, Molecular recognition, Dihydroxybenzenes

β -环糊精(β -CD)是由七个葡萄糖分子通过 α -1,4-糖苷键形成的环状低聚糖, 其最显著的特征是有一个环外亲水, 环内疏水且有一定尺寸的立体手性空腔微环境. 它的分子表面分布众多化学反应性相

同的羟基, 具有锥形筒状结构^[1]. 由于环糊精具有一个疏水空腔和表面分布着众多反应性羟基使它具有很多特别的性能^[2-3]. 环糊精是一类手性中心多、应用广泛的手性固定相母体, 具有很大的应用潜力,

Received: August 9, 2005; Revised: September 17, 2005. *Correspondent, E-mail: wwjm2001@126.com; Tel: 0571-86843074.

浙江省自然科学基金(M503216)和湖北省纺织新材料及其应用重点实验室开放基金(TKL200405)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

衍生化的 β -CD表现出更好的灵活性和手性分离性能^[4-6].在环糊精上连接不同的官能团可使其衍生物具有不同的立体选择性.因此,通过研究合成新的环糊精类键合固定相,可以进一步扩大应用范围,分离更多的手性物质.罗爱芹等^[7]曾报道了合成的2,6-二-*o*-苄基- β -CD键合硅胶固定相(BCDS),从色谱的保留性能和立体选择性方面对苯二酚位置异构体具有较好的分离效果.我们曾报道了纤维素纤维接枝 β -CD的制备方法,并研究了它对污水中重金属离子的络合性能^[8].为了进一步探讨纤维素纤维接枝 β -CD对有害有机客体分子的识别机制,本研究测定了不同温度、不同pH值时接枝 β -CD纤维素纤维上 β -CD对溶液中邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚的包络稳定常数、表观热力学参数,从主-客体间的分子结构、微环境效应、分子识别等方面探讨了主体选择键性客体间的相互作用.本研究是把 β -环糊精从粉体材料制备成纤维状材料.由于纤维材料可以加工成各种形态的材料,这对环糊精化学在水处理领域中的应用具有实际意义.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

U-3010型紫外光谱分析仪(日本日立公司),FT-IR红外光谱分析仪(美国PE公司),722S型分光光度计(上海棱光技术有限公司),PS-3C精密pH计(上海雷磁仪器厂),THZ-82型恒温水浴振荡器(常州国华电器有限公司).

粘胶短纤维(市售), β -环糊精(中国医药(集团)上海化学试剂公司)用水二次重结晶,均经真空干燥后使用;环氧氯丙烷(上海五联化工厂,分析纯),苯二酚类试剂都是分析纯,水为二次蒸馏水;接枝 β -CD纤维素纤维按文献[8]的方法制备.

1.2 实验方法

采用光谱滴定法测定主-客体所形成超分子包合物的热力学参数.具体操作为固定邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚的浓度为 $5 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (因不同种类苯二酚有不同的摩尔吸光系数),改变接枝 β -CD纤维素纤维在固定溶液中的含量,范围为 $0.5 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测定各组溶液的吸光度.用10 mm石英比色皿在配备恒温夹套的紫外光谱分析仪恒温下测定,吸光度误差不超过0.002,差光谱由仪器设定程序直接给出.

2 结果与讨论

2.1 包络性能考察

包络原理^[9]:酚酞水溶液在 $\text{pH} > 10$ 时显红色,在 pH 一定时,红色随酚酞浓度增大而加深.在一定浓度范围内符合朗伯-比尔定律.酚酞分子中的疏水性基团可部分进入 β -CD的疏水性空腔中形成包合物,从而使水溶液中有效酚酞浓度下降,红色变浅.因此,可以通过测定碱性酚酞溶液的吸光度来测定 β -CD浓度.如果在一定浓度范围内, β -CD/酚酞包合物具有固定的组成,则溶液的吸光度变化与 β -CD浓度呈负相关的直线关系.图1a是5 h空白对照酚酞液($3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)紫外光谱图;图1b→e分别是1.00 g接枝 β -CD纤维素纤维样品在5、10、20、30 h对应谱图,由此可以看出,酚酞-碳酸钠溶液的红色变浅,溶液中酚酞的有效浓度下降.图2a是20 h后空白对照酚酞液($3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)紫外光谱图;图2b是经相同碱液处理过1.00 g纤维素纤维吸附20 h后酚酞液紫外光谱图(酚酞液初始浓度也为 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);图2c是1.00 g接枝 β -CD纤维素纤维20 h后包络酚酞紫外光谱图(酚酞液初始浓度也为 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).经测定,在 λ_{max} 为553 nm处, $A_a=0.695$, $A_b=0.651$, $A_c=0.198$.即酚酞-碳酸钠溶液的红色变浅,溶液中酚酞的有效浓度下降,说明经相同碱液处理过的纤维素纤维对酚酞分子的吸附量是很小的,纤维素纤维上 β -CD疏水空腔包络了大量的酚酞分子

图1 纤维上环糊精包合酚酞液紫外光谱图与时间的关系

Fig.1 UV absorption spectra of phenolphthalein solution

a) Pure phenolphthalein solution ($c_0=3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $t=5 \text{ h}$); b→e) phenolphthalein solution treated by cellulose fibre grafted β -CD ($c_0=3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, fibre: 1.00 g at 5, 10, 20, 30 h)

图2 空白对照酚酞液(a)与未接枝环糊精(b)、改性纤维上接枝环糊精(c)处理酚酞液的对紫外光谱图

Fig.2 UV absorption spectra of phenolphthalein solution

- a) pure phenolphthalein solution ($c_0 = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
 b) phenolphthalein solution treated by cellulose fibre ($c_0 = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, fibre: 1.00 g); c) phenolphthalein solution treated by cellulose fibre grafted β -CD ($c_0 = 3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, fiber: 1.00 g)

疏水基团. 由此可见, 纤维素纤维接枝 β -CD 后, 所引入的 β -CD 分子空腔, 仍保留识别和选择结合无机、有机小分子以及基团的性质.

2.2 主-客体形成包合物的稳定常数

在分光光度滴定实验中, 固定邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚的浓度为 $5 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着接枝 β -CD 纤维素纤维的不断加入, 吸光度呈规律性变化, 表明修饰的 β -CD 包合了客体分子, 并且与苯二酚类分子形成了超分子包合物. 这种吸光度的变化可以用于测定超分子包合物的稳定常数.

图3 不同温度邻苯二酚 $[G]_0 / \Delta A$ 对 $[CD]_0^{-1}$ 的关系图

Fig.3 Relationship between $[G]_0 / \Delta A$ and $[CD]_0^{-1}$ of pyrocatechol

■ 25 °C, ● 30 °C, ▲ 40 °C, ▼ 50 °C

在水溶液中环糊精[CD]与苯酚类分子[G]等能形成 1:1 包结物^[1]. 在水溶液中包结物的形成是一个平衡过程, 它符合质量作用定律. 可以用以下通式表示这一过程:

在光谱滴定实验中, β -CD 包合物的浓度远远比苯二酚的浓度大, 即 $[\text{CD}]_0 \gg [\text{G}]_0$, 因此, 超分子体系的稳定常数可以根据修饰的 Hildebrand-Benesi 方程进行计算^[1]:

$$\frac{[\text{G}]_0}{\Delta A} = \frac{1}{\varepsilon K_a} \cdot \frac{1}{[\text{CD}]_0} + \frac{1}{\varepsilon}$$

式中, K_a 是结合常数, $[\text{CD}]_0$ 表示纤维上 β -CD 相对酚酞液中 β -CD 的总浓度, $[\text{G}]_0$ 表示苯二酚溶液中苯二酚的总浓度. ΔA 表示加入接枝 β -CD 纤维素纤维后苯二酚类溶液吸光度的变化. 在检测的客体分子中, 以 $[G]_0 / \Delta A$ 对 $1/[\text{CD}]_0$ 作图(图 3~图 5), 呈很好的线性关系, 进一步证实了形成的超分子体系是 1:1 的化学计量, Y-截距给出 ε 值并由斜率给出 K_a 值, 可算出包合物在不同温度的稳定常数(见表 1).

由表 1 可见, 随温度升高水溶液中苯二酚类分子与 β -CD 包合物的稳定常数降低, 这表明包合过程为放热反应. 同时可以看出, 在相同的温度下, 稳定常数 $K_a(\text{间苯二酚}) > K_a(\text{对苯二酚}) > K_a(\text{邻苯二酚})$. 虽然苯二酚类分子都有 2 个—OH 取代基, 但因所取代的位置不同, 在形成超分子包合物时它们的分子结构和疏水性也就不同, 造成包合物的牢固程度不同, 稳定常数也就不同.

2.3 包合物的表观热力学参数

图4 不同温度对苯二酚 $[G]_0 / \Delta A$ 对 $[CD]_0^{-1}$ 的关系图

Fig.4 Relationship between $[G]_0 / \Delta A$ and $[CD]_0^{-1}$ of hydroquinone

■ 25 °C, ● 30 °C, ▲ 35 °C, ▼ 40 °C

图5 不同温度间苯二酚 $[G]_0/\Delta A$ 对 $[CD]_0^{-1}$ 的关系图

Fig.5 Relationship between $10^6 [G]_0/\Delta A$ and $[CD]_0^{-1}$ of resorcinol
 ■ 25 °C, ● 30 °C, ▲ 35 °C, ▼ 40 °C

图6 不同种类苯二酚 $\ln K_a$ 与 T^{-1} 的关系图(298.15 K)

Fig.6 Relationship between $\ln K_a$ and T^{-1} (298.15 K);
 ■ pyrocatechol, ● hydroquinone, ▲ resorcinol

根据 $\ln K_a = -\Delta H/RT + \Delta S/R$ 关系式, 将表 1 的数据以 $\ln K_a$ 对 T^{-1} 作图(图 6), 由直线的斜率和截距以及 $-\Delta G = nRT \ln K_a$, 可得到超分子包合体系的表观 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 值(表 2). 根据文献[1], 在 β -CD 包合过程中, 仅疏水作用力对应着正的 ΔS 及正的或较小的负 ΔH 量值(以焓变控制为主). 显然, 表 2 的表观热力学参数值(ΔH 和 ΔS)表明, 苯二酚通过羟基与 β -CD 的特殊的疏水性空腔结合在一起, 其间起作用的为分子力, 也就是范德华力. 可见, 这个包结过程中, 分子间作用力起着主要作用, 疏水性的作用在这个包结过程中作用并不明显, 实际上它几乎不起作用.

2.4 尺寸效应

主体化合物与客体分子形成超分子包合物时, 分子间存在下列多种弱的相互作用:(1)疏水相互作用;(2)范德华力;(3)氢键作用;(4)偶极-偶极相互作用;(5)离子-诱导偶极相互作用;(6)静电相互作用等. 由于 β -CD 具有疏水性空腔, 一般来说具有较长疏水链的客体分子易与之形成稳定包合物. 但在客体

分子进入 β -CD 空腔后, 主-客体分子间以范德华力相互作用为主要作用力. 因为范德华力与主-客体间的分子间距的六次方成反比^[10], 这样, 当两分子间的距离增大时, 它们之间的作用力就会迅速减小, 直至消失. 从表 1 中的数据可以看出, 在 β -CD 与苯二酚类分子包合时, 其稳定常数一般为 K_a (间苯二酚) $> K_a$ (对苯二酚) $> K_a$ (邻苯二酚), 这充分证明了尺寸适合的概念. 一般说来, β -CD 的空腔大小与双芳香环化合物(萘的衍生物)或有取代基团的芳香环化合物相匹配. 对于邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚分子来说, 在形成超分子包合物时, 由于分子间作用力起主导作用, 又因—OH 本身具有一定的亲水性作用, 形成超分子包合时的分子尺寸大小表现为: 间苯二酚 $>$ 对苯二酚 $>$ 邻苯二酚. 随着苯环上的取代基位置的改变导致分子尺寸的变化, 包合体系的稳定常数增加, 这是由于较大尺寸的苯二酚类分子与 β -CD 空腔间有较大的范德华作用力(表观 ΔH 量值更负, 以焓变控制为主). 因此包合现象间苯二酚最明显, 邻苯二酚最弱. 本研究结果与罗爱芹等^[7]报道的一致.

表 1 不同温度水溶液中纤维上 β -CD 包合苯二酚的包合稳定常数

Table 1 The stability constants of inclusion complexes of dihydroxybenzenes with β -CD at different temperatures

	$K_a / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$			
$T / ^\circ\text{C}$	25	30	35	40
pyrocatechol	404.7	305.5	215.7	150.6
hydroquinone	421.9	342.4	258.2	184.2
resorcinol	452.6	363.9	292.7	193.2

表 2 水溶液中纤维上 β -CD 包合苯二酚的包合物表观热力学参数(298.15 K)

Table 2 Apparent thermodynamic parameters of inclusion systems of dihydroxybenzenes with β -CD in aqueous solution at 298.15 K

	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
pyrocatechol	-14.88	-25.58	-37.19
hydroquinone	-14.98	-23.09	-26.47
resorcinol	-15.16	-21.81	-23.46

图7 包含体系稳定常数与pH的关系图

Fig.7 Relationship between $\ln K_a$ and pH

■ resorcinol, ● hydroquinone, ▲ pyrocatechol

2.5 pH 值的影响

实验还表明(图7),在体系中加入硫酸溶液,当硫酸浓度小于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,包合物的稳定常数不受影响,当硫酸浓度大于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,包合物的稳定常数值缓慢下降.在碱性介质中($\text{pH} > 8$),包络物的稳定常数降低.这是由于在碱性介质中发生了如下反应:

图8 包含体系平衡时包含容量与时间的关系图

Fig.8 Relationship between C and t

C: content of inclusion complex; t: time of inclusion;

■ pyrocatechol, ● resorcinol, ▲ hydroquinone

体系中苯二酚浓度减少,产生了亲水性物质 $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}^-$, β -CD 的疏水空腔难以包合.

2.6 包合反应平衡时间

在水溶液中纤维上 β -CD 与苯二酚类分子包合物的形成是一个平衡过程.实验结果表明(图8),当包合反应达到平衡时,纤维上 β -CD 与邻苯二酚、对苯二酚和间苯二酚的最佳包合时间分别为 7、9、11 h 左右,此结果与包合反应的稳定常数刚好相反,同时也说明包合反应时分子尺寸相对较小的容易较快达到反应平衡.

References

- 1 Tong, L. H. Cyclodextrin chemistry—foundation and application. Beijing: Science Press, 2001: 10, 211 [童林荟. 环糊精化学——基础与应用. 北京: 科学出版社, 2001: 10, 211]
- 2 Matsui, Y.; Suemitsu, D. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, *58*(6): 1658
- 3 Matsui, Y.; Kurita, T.; Yagi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1975**, *48*(7): 2187
- 4 Armstrong, D. W.; Li, W. Y.; Chang, C. D. *Anal. Chem.*, **1990**, *62*: 914
- 5 Hargitai, T.; Okamoto, Y. *J. Liq. Chromatogr.*, **1993**, *16*(4): 843
- 6 Chankvetadze, B.; Yashima, E.; Okamoto, Y. *J. Chromatogr. A*, **1994**, *670*: 9
- 7 Lu, A. Q.; Liu, L. W.; Dai, R. J.; Zhang, J. Z.; Fang, M. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, **2004**, *24*(7): 646 [罗爱芹, 刘立文, 戴荣继, 张金专, 方敏. 北京理工大学学报(*Beijing Ligong Daxue Xuebao*), **2004**, *24*(7): 646]
- 8 Wan, J. M.; Hu, Z. W.; Chen, W. X.; Chen, H. X.; Yu, Z. C. *Acta Polymeric Sinica*, **2004**, (4): 566 [万军民, 胡智文, 陈文兴, 陈海相, 余志成. 高分子学报(*Gaofenzi Xuebao*), **2004**, (4): 566]
- 9 Li, M. S.; Zhang, F. *Chin. J. Anal. Chem.*, **1998**, *26*(7): 912 [李明时, 张帆. 分析化学(*Fenxi Huaxue*), **1998**, *26*(7): 912]
- 10 Liu, Y.; You, C. C.; Han, B. H.; Li, Y. M.; Li, B.; Chen, R. T. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, *18*(8): 1316 [刘育, 尤长城, 韩宝航, 李玉梅, 厉斌, 陈荣梯. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, *18*(8): 1316]