β -萘甲酰化 β -环糊精的分子识别性能研究

郝爱友 童林荟 高兴明 张复升

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

关键词: β -萘甲酰化 β -环糊精, 主-客体化学, 分子识别, 差紫外光谱

最近二十年, 外形似“锥筒”, 腔内疏水, 腔外亲水的环糊精 (Cyclodextrin, CD, 包括 α , β , γ -CD 等), 以其特有的结构在模拟酶、分子识别等众多领域内深受广大科学工作者重视^[1-3]. 为了获得更有效的模拟酶及分子识别功能体, 我们已合成并报道了一系列含有发色基团的 CD 衍生物^[4-8]. 本文利用差紫外光谱对 β -萘甲酰化 β -CD 的分子识别性能作了研究, 结果显示 3-位修饰 CD(3-氧- β -萘甲酰基- β -CD)1 对客体 (环己醇) 的包结性能是 6-位修饰 CD(6-氧- β -萘甲酰基- β -CD)2 的 4.4 倍. 结果还显示用环己烷作客体时与主体 1 的包结和用环己醇或环己酮作客体时与主体 1 的包结形成 1:1 型复合物的现象具有明显的差异, 我们初步推断前者形成的是 1:2 型复合包结物. 对化学修饰 CD 的分子识别性能的研究有助于深入理解和探讨模拟酶、手性分离等领域中的微环境作用机制, 具有重要的意义.

图 1 主体结构示意图

Fig.1 Structural sketches of the hosts

CD 1: X=H, Y= β -naphthoyl

CD 2: X= β -naphthoyl, Y=H

图 2 主体 1 中加入客体后的结构
变化示意图

Fig.2 Guest-induced conformational
change of the host 1

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主体 1、2 由本实验室合成^[7,8], 80°C 真空干燥 6 小时; 环己醇, 环己酮, 环己烷均为分析纯试剂.

1994-11-18 收到初稿, 1994-12-27 收到修改稿. 联系人: 郝爱友.

实验用仪器为岛津 UV-240 型紫外 - 可见光分光光度计 (配 OPI-4 型程序选择单元); JASCO J-20 自动记录旋光仪。

1.2 实验方法

固定主体 (H) 浓度 ($5.99 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 依次配制客体 (G) 与主体 (H) 总摩尔浓度之比 ($[G]_0/[H]_0$) 为 20、30、40、50、60、70、80、100 的水溶液, 室温下测定其 ^1La 跃迁处的紫外与差紫外光谱。

图 3 不同主、客体的 $1/\Delta A \sim 1/[G]_0$ 图
Fig.3 The plots of $1/\Delta A \sim 1/[G]_0$ for the hosts and guests

line1: for host 2 and guest cyclohexanol, line2: for host 1 and guest cyclohexanol, line3: for host 1 and guest cyclohexanol, line4: for host 1 and guest cyclohexane

图 4 环己烷为客体时 3- 氧 -β- 萘甲酰基水溶液的 “Hosoya 对数图”

Fig.4 The “Hosoya plot” of cyclohexane induced absorption change in the solution of 3-o-β-naphthoyl-β-CD

2 结果与讨论

用萘甲酰基功能基团修饰的环糊精主体 (1,2) 在水溶液中包结客体时, 萘环部分将移向疏水性较弱的区域而导致主体构象的变化 (图 2), 这种微小的结构变化在其相应的差紫外光谱中可明显表现出来。若主客体按 1:1 型包结复合时, 则有如下平衡:

在客体大大过量时, 可推出

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{K_a \cdot \Delta \epsilon [\text{H}]_0 [\text{G}]_0} + \frac{1}{\Delta \epsilon [\text{H}]_0} \quad (2)$$

此处 ΔA 为某一波长处主体溶液中未加客体与加入客体 (摩尔浓度为 $[G]_0$) 时的差吸光度, $\Delta \epsilon$ 为相应波长处主体与主 - 客体复合物摩尔消光系数的差值。令 $\alpha = \Delta \epsilon \cdot [\text{H}]_0$, 式 (2) 可简化为

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha \cdot K_a} \cdot \frac{1}{[\text{G}]_0} + \frac{1}{\alpha} \quad (3)$$

即, 若用 $1/\Delta A$ 对 $1/[G]_0$ 作图, 可得一条直线. 从图 3 看, 主体 1 与环己醇及环己酮, 主体 2 与环己醇的 $1/\Delta A \sim 1/[G]_0$ 图均呈线性关系, 其包结方式应为 1:1 型, 相应的包结稳定常数 K_s 也可由直线的斜率及截距求得, 分别为 44.5、68.5、10.1(mol·L⁻¹). 显然, 主体对客体的包结能力除与客体分子的极性或者亲脂性能有关外, 还与主体上修饰基团的取代位置有关: 3-位取代 CD 产物较 6-位取代产物具有显著增强的包结性能, 即 3-位取代 CD 产物包结客体时可比 6-位取代产物包结客体时形成更大的疏水空腔.

图 5 包结两分子环己烷时主体 1 的结构示意图
Fig.5 The structural sketch of host 1 in the 1 : 2 inclusion type with cyclohexane

值得注意的是, 主体 1 包结环己烷的 $1/\Delta A \sim 1/[G]_0$ 图不呈线性关系, 而用溶液的吸光度 A 对 $\log[G]_0$ 作图时 (图 4) 则给出了较好的“Hosoya 对数”图形^[9], 由此可初步推测主体 1 与环己烷在水溶液中的包结方式为 1:2 型. 当主体 1 包结两分子环己烷时, 可将萘环完全挤出 β -CD 的空腔 (图 5), 这种构象有利于两分子主体上的萘环趋向于面对面的二聚作用, 根据

Hosoya 及其合作者的报道^[9], 主体分子间产生二聚作用时溶液的吸光度 A 对 $\log[G]_0$ 作图可得中间稍拉平的 S 或反 S 图形. 为了进一步证实上述 1:2 型的包结方式, 我们测定了过量的环己烷存在时主体 1 的圆二色谱及差圆二色谱, 在所得的 $(\theta_H \sim \theta_{comp})/[G]_0 \sim \theta_{comp}$ 图上 (θ_H 、 θ_{comp} 分别表示主体和主-客体复合物的摩尔椭圆度) 没有表现出主、客体分子按 1:1 型包结复合时所应表现出的线性关系^[10]. 实验结果进一步表明, 当两分子环己烷进入主体空腔后, 萘环可通过单键旋转, 使环平面与 CD 的 Z 轴平行, 形成含两客体分子的类三元包结结构, 这种包结方式可能与环己烷分子具有更强的疏水性和更大的“分子柔性”有关. 进一步的研究工作正在进展中.

参 考 文 献

- 1 Szejtli J. *Cyclodextrin Technology*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988
- 2 袁德其, 谢如刚, 赵华明. 有机化学, 1992, 12:126
- 3 Inoue Y, Hakushi T, Liu Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(2):475
- 4 Shen B J, Tong L H, Jin D S. *Synth. Commun.*, 1991, 21(5):635
- 5 Tong L H, Hou Z J, Inoue Y, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, 1253
- 6 Hao A Y, Tong L H, Zhang F S. et al. *Chinese Chem. Lett.*, 1994, 5(8):645
- 7 Gao X M, Tong L H, Inoue Y, et al. *Synth. Commun.*, 1995, 5(in the press)
- 8 Hao A Y, Tong L H, Zhang F S, et al. *Carbohydr. Res.*, (in the press)
- 9 Hosoya H, Tanaka J, Nagakura S. *J. Mol. Spectrosc.*, 1962, 8:257
- 10 Mack M P, Hendrixson R P, Palmer R A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98:7830

Studies for the Molecular Recognition Abilities of β -Naphthoated β -Cyclodextrin (β -CD) Derivatives

Hao Aiyou Tong Linhui Gao Xingming Zhang Fusheng

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The molecular recognition abilities of β -naphthoated β -CD derivatives as the host compounds were studied: 3- α - β -Naphthoyl- β -CD has a largely improved association constant with cyclohexanol than the corresponding 6-position substituted β -CD derivative has. On the other hand, the polarisability and the structure of the guest molecule are also important factors which affect the association constant. Cyclohexane may form the 1:2 type inclusion compound with the host compound in this report.

Keywords: β -Naphthoated β -CD derivatives, Host-Guest chemistry, Molecular recognition, Difference ultraviolet spectrum

更正: 本刊 1994 年 (第 10 卷) 第 6 期第 484-488 页图 2-5 更正如下, 并向作者、读者致歉。

图 2

图 3

图 4

图 5