

研究简报

β -环糊精与二苯胺超分子包合物

张有明* 魏太保[✓] 彭小霞 高锦章

(西北师范大学化学系, 兰州 730070)

0636.12

0625.63

研究了 β -环糊精(主体)与二苯胺(客体)的包合反应。通过元素分析、核磁共振、差热分析及 X-射线粉末分析方法确定了包合物的形成,用荧光光谱法测定了包合反应的形成常数。实验结果表明: β -环糊精与二苯胺分子形成摩尔比为2:1的包合物。二苯胺的苯环嵌入 β -环糊精分子的疏水性空腔内。包合物的分子式为 $C_{96}H_{151}O_{70}N$ 。热稳定性比相应主客体明显提高。

关键词:

β -环糊精

二苯胺

超分子包合物

包合反应

β -环糊精(β -CD)是由环糊精葡萄糖基转移酶作用于淀粉而制得,它是由七个葡萄糖残基以 α -1,4-糖苷键连接而成的筒状分子,筒状分子边缘是亲水羟基,环内为疏水性空腔,常被用作包合反应的宿主,有选择包合多类客体分子形成超分子化合物的性质^[1,2],Le Bas 等通过 X-射线结构分析证明 β -CD 与联苯形成“头对头”管道状包合物^[3],宋乐新等研究了 β -CD 与联苯类衍生物^[4]及4,4'-联吡啶^[5]的包合物,而 β -CD 与二苯胺超分子固体包合物尚未见报道。本文是作者研究超分子化合物的系列报道之一,旨在通过合成固态包合物和测定溶液中包合反应的平衡常数,进一步探讨该类化合物的组装规律。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PE-2400型元素分析仪;DE-OL-DX90核磁共振仪, D_2O 为溶剂。DT-40型热分析仪,以 Al_2O_3 为参比物,在空气气氛下,升温速度 $10^\circ C/min$ 。D/max- III C 型 X 射线粉末衍射仪,CuK α 射线,工作电压30 kV,电流20 mA,扫描速度 $6^\circ/min$ 。RF-540 荧光分光光度计,激发及发射单色器狭缝均为5 nm,测定温度为室温($15-17^\circ C$)。

β -环糊精系上海化学试剂采购供应站产品,使用前经水中重结晶二次,真空干燥,二苯胺为分析试剂,使用前用乙醇重结晶(熔点 $53-54^\circ C$),其余均为分析试剂。

1.2 固体包合物的制备

方法 A:将一定量研细的二苯胺在搅拌下缓慢地加入 β -CD 饱和水溶液中反应6小时。

方法 B:将一定量的二苯胺溶解在少量的乙醇中,再在搅拌下缓慢加入 β -CD 的饱和水溶

收稿日期:1997-08-11。 收修改稿日期:1998-01-26。

国家自然科学基金项目29571023。

* 通讯联系人。

第一作者:张有明,男,35岁,硕士,副教授;研究方向:配位化学及功能有机化合物的合成。

液中反应6小时。滤出产物,用少量温水,乙醇各洗三次以上,分别除去未反应的主客体,计算产率,再用水重结晶得白色晶体,真空干燥备用。

1.3 荧光光谱法测定包合物的稳定常数(K_f)

溶液用 pH=8 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系(去离子水配制)配制溶液。 $(\beta\text{-CD})$ 浓度变化范围为 $0-3.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 固定二苯胺(G)浓度 $(2.755 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 加入不同量的 β -环糊精溶液,使 β -环糊精与二苯胺的摩尔比发生变化,室温下放置一天,等达到平衡后,测各溶液的荧光光谱。

2 结果与讨论

2.1 包合物的元素分析结果与组成

包合物的合成方法、产率和元素分析结果见表1。

表1 包合物的制备和元素分析数据

Table 1 Preparation of Inclusion Compounds and Data of Elemental Analysis

molar ratio of $\text{CD}:(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	method	yield %	found% ^a			composition of the inclusion compound $\text{CD}:(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$
			C	H	N	
1:1	A	39	47.13	6.21	0.60	2:1
1:2	A	57	47.20	6.12	0.63	2:1
2:1	A	48	47.28	6.11	0.59	2:1
1:1	B	49	47.19	6.20	0.61	2:1
1:2	B	72	47.09	6.13	0.60	2:1
2:1	B	61	47.25	6.15	0.59	2:1

^a calcd. $\text{C}_{96}\text{H}_{151}\text{O}_{70}\text{N}$ C%=47.27, H%=6.20, N%=0.57

从表1可以看出,包合物的产率与反应物原料配比有关,当主客体摩尔比为1:2时,产率最高。尽管起始摩尔比不同,得到的晶体包合物却是相同的,主客体组成为2:1,两个主体分子 $\beta\text{-CD}$ 可能各自用其疏水性空腔包合二苯胺分子中的一个苯环。

2.2 核磁共振谱

包合物的部分核磁共振谱见图1。

从图1可以看出,由于客体对环糊精内侧氢原子屏蔽作用,使得3-H,5-H,6-H 向高场移动,并且3-H 比5-H 和6-H 化学位移迁移值大,可推测客体苯环可能从仲羟基(开口大的一端)进入主体内腔^[6]。

2.3 X-射线粉末衍射分析

试样经 X-射线粉末衍射法测定,得衍射图2。由图2可见,包合物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot 2\beta\text{-CD}$ 的衍射图与相应的混合物 $\beta\text{-CD} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 衍射图的衍射峰形明显不同,与 $\beta\text{-CD}$ 和二苯胺的衍射

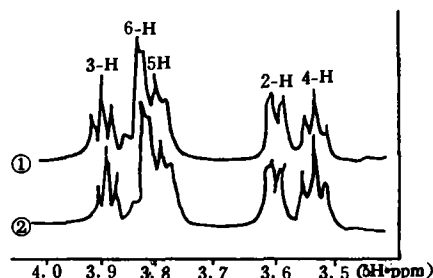


图1 部分核磁共振谱

Fig. 1 Partial ^1H NMR spectra

①: $\beta\text{-CD}$; ②: $(\beta\text{-CD})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$

峰也有明显差异。如二苯胺的最强峰和次强峰分别出现在 2θ 为 9.22° 和 18.56° , β -CD 的两个强峰分别出现在 2θ 为 12.46° 和 18.74° , 上述特征峰在包合物衍射图中未出现, 而在混合物衍射图的相应位置均出现了。包合物在 2θ 为 17.88° 和 11.52° 出现了两个新的最强峰。上述结果表明形成包合物后已构成新的物相, 超分子包合物有着与单一主客体不同的晶体结构。

2.4 差热分析

DTA 测定结果见表2。

表2 DTA 测定结果

Table 2 Data of the Differential Thermal Analysis

compound	endothermic peak (°C)	compound	endothermic peak (°C)
β -CD	91, 313	β -CD + $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	54, 91, 302, 313
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	54, 302	$(\beta\text{-CD})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	344

表2可以看出, β -CD 在 91°C 和 313°C 处各有一个吸收峰, 前者是其脱水吸收峰, 后者是其熔融分解吸收峰。二苯胺在 DTA 热谱中在 54°C 和 302°C 有两个吸收峰, 54°C 为其熔点, 302°C 是其蒸发分解吸收峰。主客体物理混合物(2:1, W/W) DTA 热谱图在 54°C , 91°C , 302°C 和 313°C 各有一相变吸热峰, 表明物理混合的叠加作用, 这与其 X-射线粉末衍射的结论一致。包合物 DTA 热谱曲线中仅于 344°C 有一个熔融-分解相变吸收峰。DTA 结果说明, 包合作用使得主客体分子对热的稳定性有明显的提高, 分解温度向高温区迁移了大约 31°C 。

2.5 荧光光谱

为了进一步讨论包合作用, 用荧光光谱测定了2:1型包合反应的形成常数, 测定结果见图3。

由图3可以看出, 在一定的二苯胺溶液中, 随着 β -环糊精浓度增加, 荧光强度相应增大, 按照 Benesi-Hildebrand 观点^[7], 如果 β -环糊精同二苯胺形成1:1包合物, 则荧光强度的增加值 ΔF 同 β -环糊精浓度的关系式为:

$$\frac{1}{\Delta F} = \frac{1}{F - F_0} = \frac{1}{\alpha \cdot K_f} \cdot \frac{1}{C_{CD}} + \frac{1}{\alpha \cdot C_{\text{二苯胺}}} \quad (1)$$

式中 F, F_0 分别为 β -环糊精浓度一定值

和为零时溶液的荧光强度, C_{CD} 为 β -环糊精初始浓度, α 为常数, K_f 是包合形成常数。由(1)式知, 关于 $1/\Delta F \sim 1/C_{CD}$ 作图应得一直线, 如果 β -环糊精与二苯胺形成2:1包合物, 则^[8]

$$\frac{1}{\Delta F} = \frac{1}{\alpha \cdot K_f \cdot C_{CD}^2} + \frac{1}{\alpha \cdot C_{\text{二苯胺}}} \quad (2)$$

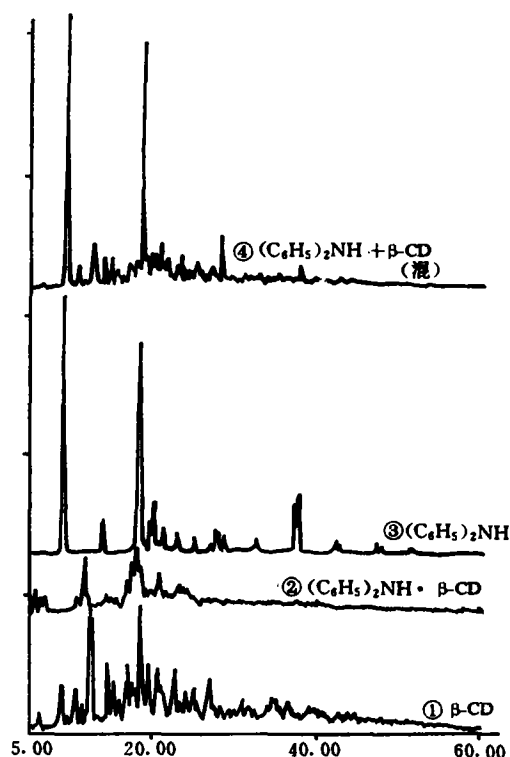


图2 试样的 X-射线衍射图

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns

①: β -CD; ②: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot 2\beta\text{-CD}$; ③: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$;
④: $\beta\text{-CD} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$

即 $1/\Delta F$ 对 $1/C_{CD}^2$ 作图也为一直线。

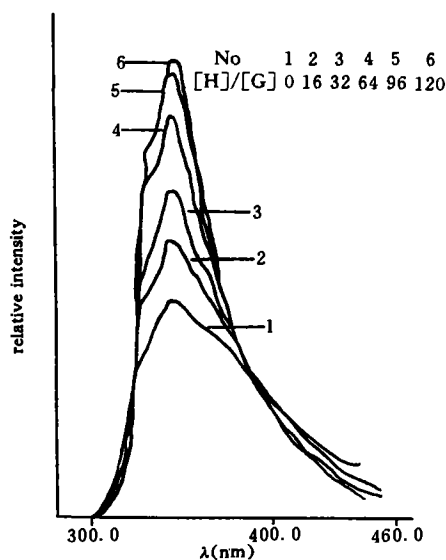


图3 二苯胺与 β -环糊精包合物的荧光光谱
Fig. 3 Fluorescence spectra of $(C_6H_5)_2NH \cdot 2 \beta-CD$
($\lambda_{ex} = 292 \text{ nm}$)

实验所得结果(1)式处理,得一曲线,而以式(2)处理,则得一直线(图4)。以直线的截距除以斜率得形成常数 $K_f = 1.07 \times 10^4 L^2 \cdot mol^{-2}$,故 β -环糊精与二苯胺在溶液中亦形成2:1型包合物。

综上实验结果包合物的可能结构如图5所示。

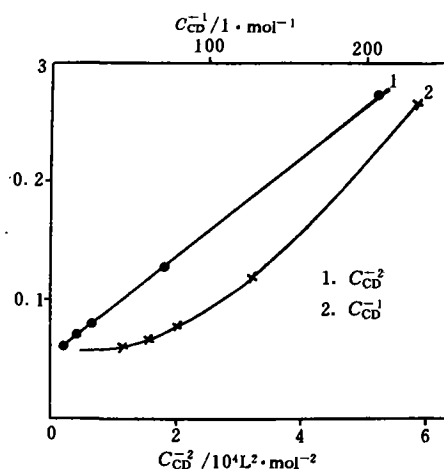


图4 包合物荧光强度变化值与 β -环糊精浓度的关系
Fig. 4 Fluorescence intensity changes $1/\Delta F$ of diphenylamine aqueous solutions containing varying concentrations of $\beta-CD$

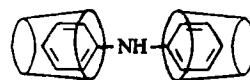


图5 包合物的可能结构
Fig. 5 Possible structures of the inclusion compounds

参 考 文 献

- [1] Harata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, **61**, 193.
- [2] Nakajima, A. *Spectrochimica Acta*, **1983**, **39A**(10), 913.
- [3] Le Bas, G.; Rango, C.; Rysanek, N. et al. *J. Incl. Phenom.*, **1984**, **2**, 861.
- [4] 宋乐新、孟庆金、游效曾, *化学学报*, **1995**, **53**, 916.
- [5] 宋乐新、孟庆金, *无机化学学报*, **1994**, **10**(4), 370.
- [6] Nishijo, J.; Yasuda, M.; Nagai, M. et al. *Chem. Pharm. Bull.*, **1992**, **40**, 2591.
- [7] Kondo, H.; Nakatani, H.; Hiromi, K. *J. Biochem.*, **1976**, **79**, 393.
- [8] Hamai, S.; Ikeda, T.; Nakamura, A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 6012.

SUPRAMOLECULAR INCLUSION COMPOUND OF β -CYCLODEXTRIN AND DIPHENYLAMINE

Zhang Youming Wei Taibao Peng Xiaoxia Gao Jinzhang

(*Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070*)

The supramolecular inclusion compounds of β -cyclodextrin(host) with diphenylamine(guest) was prepared. The properties of the compound was investigated by using the differential thermal analysis, powder X-ray diffractometry and nuclear magnetic resonance. Chemical elemental analyses agree with calculated values and the inclusion equilibrium constants(K_i) was determined by fluorescent method to be $1.07 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$. The experimental results demonstrated that β -CD formed 2:1 host-guest compound with diphenylamine molecule which was included in the hydrophobic cavity. While formation of the inclusion compound, thermal stability of the host and guest molecules was increased.

Keywords: β -cyclodextrin diphenylamine supramolecular inclusion compound