

⑬ 631-635

0614.113

# $\beta$ -环糊精/ $KI_3$ 包合物的制备及性质研究

杨 阳 陈慧兰\*

0636.12

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

研究了室温下  $\beta$ -CD/ $KI_3$  包合物溶液和固体的稳定性, 以及固体的热分解性质, 通过  $^1H$  NMR 方法证实了  $KI_3$  与  $\beta$ -CD 的包结作用, 并用 UV/Vis 方法测定了形成常数。结果表明, 通过  $\beta$ -CD 的包结作用, 可增加  $KI_3$  的稳定性。

关键词: 环糊精  $KI_3$  包结作用 形成常数  
分类号: O613.44

包合物

三碘化钾

## 0 前 言

碘是一种重要的元素, 具有广泛用途。碘单质在医药上可作为防腐剂、杀菌剂。碘化合物, 如碘化钾用以防治甲状腺肿, 碘酸钾可以加入食盐, 制备加碘食盐。但是碘单质易挥发, 碘离子易被氧化, 因此在常温常压下提高碘的稳定性, 对其应用具有重要意义。

环糊精(简称 CD)是通过生物技术由环糊精葡基转移酶降解多糖淀粉而制得的多聚( $n=6, 7, 8$ )环状葡萄糖(分别为  $\alpha, \beta, \gamma$ -环糊精)。它溶于水, 无毒, 形状为略呈锥形的圆筒, 具有亲水的外腔和疏水的内腔, 可通过分子间作用力, 如范德华力, 氢键或疏水作用, 包容各种有机, 无机分子或离子(即客体)形成包合物<sup>[1,2]</sup>。研究表明, 环糊精可用于稳定易挥发物质, 增加客体的热稳定性, 提高非水溶性物质的溶解度等<sup>[3,4]</sup>。

环糊精已被用于稳定碘及其化合物。 $\alpha$ -CD(空腔尺寸 4.7~5.2 Å)与  $I_2$ 、KI、 $KIO_3$  以及  $KI_3$  的包合物已见报道<sup>[5]</sup>。 $\beta$ -CD(空腔尺寸 6.0~6.5 Å)与 KI、 $I_2$  的包合物也已经被研究和应用<sup>[6]</sup>。如日本已将  $\beta$ -CD 与  $I_2$  包结后形成的黄色固体用于口腔消毒和防治蛀牙<sup>[7]</sup>。 $KI_3$  是 KI 和  $I_2$  反应生成的新物种, 它仅能存在于水中, 其固态极易分解。通过  $\beta$ -CD 的包结作用可以稳定  $KI_3$ , 但文献中此类包合物的性质研究较少, 其形成常数也尚未见报道。

我们制备了  $\beta$ -CD/ $KI_3$  包合物, 通过  $^1H$  NMR, TGA-DTA 等方法对该包合物进行了表征, 研究了  $\beta$ -CD 对其稳定性的影响, 并用 UV/Vis 方法测定形成常数。

## 1 实验部分

实验药品:  $\beta$ -CD 由陕西志丹生物化工厂生产, 实验中进行了二次重结晶。其余药品均为化

收稿日期: 1998-11-30, 收修改稿日期: 1999-03-05。  
国家自然科学基金资助项目(No. 29671019)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 杨 阳, 男, 25 岁, 南京大学化学系硕士研究生, 研究方向: 超分子化学。

学纯以上。

仪器和测定方法: 固态包合物的碘含量用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液进行滴定。溶液中碘含量在 721 分光光度计上测定(利用碘与淀粉的显色反应, 在 590 nm 处测其吸光度的变化)。分别测定分子碘含量和总碘量(其中  $\text{I}^-$  先用溴水氧化成为  $\text{KIO}_3$ , 过量的溴用苯酚的冰醋酸溶液除去, 再用  $\text{KI}$  将  $\text{KIO}_3$  还原成  $\text{I}_2$ )。

热重-差热在 TGA-DTA VL 18 TA INST 2100 仪器上测定。温度范围为 22~500℃, 升温速率为 10℃/min,  $\text{N}_2$  流量为 100 mL/min。

$^1\text{H}$  NMR 谱采用 Bruker 500 MHz 核磁共振仪,  $\text{D}_2\text{O}$  为溶剂, DSS 为外标。

紫外-可见光谱测定采用岛津 UV-240 型紫外-可见分光光度计, 溶剂及参比为蒸馏水, 溶液浓度为  $10^{-4}$  数量级, 比色槽光程为 1 cm。在室温(23℃)354 nm 处测定包结物形成常数。

合成方法:<sup>[8]</sup>将 1.135 g  $\beta\text{-CD}$ (1 mmol)溶于 200 mL 含  $\text{I}_2$  0.253 g(1 mmol)的水中, 加入 0.5 g  $\text{KI}$  固体, 待溶解后再加入 200 mL  $\text{CHCl}_3$ 。充分摇晃, 静置过夜。第二天, 两相间出现棕褐色沉淀物, 沙芯漏斗抽滤, 洗涤, 所得固体真空干燥 24 h, 产率为 50%, 分子碘含量为 13.6%(理论值 16.3%), 离子碘含量为 6.7%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碘含量

产物的碘含量低于理论值, 经过多次合成, 并改变  $\beta\text{-CD}$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{KI}$  的比例, 固体中分子碘含量始终在 12%~14% 之间变化。造成以上结果的原因可能是  $\text{KI}_3$  本身不稳定, 当产物从液相变为固相时, 部分发生了分解。

### 2.2 TGA-DTA

图 1 为  $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$  的 TGA-DTA 曲线, 由图可见此包合物在 187.9℃ 开始分解, 失去其中的  $\text{I}_2$ , 在 200.7℃ 分解达到最大速度。分解过程中, 失去  $\text{I}_2$  的百分含量为 13.5%, 与滴定法测得的碘的百分含量一致。因此与单纯  $\text{KI}_3$  相比,  $\beta\text{-CD}$  的包结增加了固体  $\text{KI}_3$  的热稳定性。

### 2.3 $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$ 的稳定性

#### 2.3.1 $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$ 溶液的稳定性

两份同浓度的  $\text{KI}_3$  溶液, 其中  $C(\text{I}_2) = 1.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C(\text{KI}) = 4.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。一份加入了  $\beta\text{-CD}$ , 与  $\text{KI}_3$  的摩尔比为 1:1, 另一份未加。

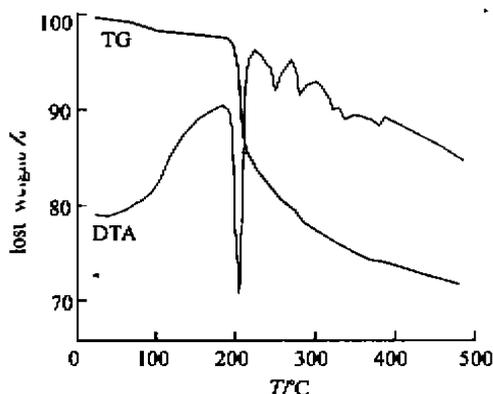


图 1  $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$  的热重和差热曲线  
Fig. 1 TG and DTA curves of  $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$

表 1  $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$  和  $\text{KI}_3$  溶液的碘含量随时间的变化

| T/min                             | 0   | 45   | 90   | 195  | 435  |
|-----------------------------------|-----|------|------|------|------|
| $\beta\text{-CD}/\text{KI}_3$ (%) | 100 | 92.7 | 84.5 | 60.5 | 20.6 |
| $\text{KI}_3$ (%)                 | 100 | 69.0 | 54.8 | 29.9 | 5.1  |

由表中数据对比可见,  $\beta$ -CD/ $KI_3$  在水溶液中的稳定性大于  $KI_3$  溶液。

### 2.3.2 $\beta$ -CD/ $KI_3$ 固体室温的稳定性

将新制的  $\beta$ -CD/ $KI_3$  置于真空干燥器中, 以防止样品吸水而影响碘含量测定, 每隔一定天数测定其摩尔比例。

表 2  $\beta$ -CD/ $KI_3$  的摩尔比例随时间的变化

Table 2 Variation of Molar Ratio of  $\beta$ -CD/ $KI_3$  in Solid State with Time

| T/d                 | 0    | 2    | 4    | 7    | 14   | 30   |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\beta$ -CD: $KI_3$ | 1.26 | 1.26 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 |

从表中数据可以看出, 在室温真空干燥的情况下,  $\beta$ -CD/ $KI_3$  的摩尔比例基本保持不变。

### 2.3.3 小 结

从表 1 和表 2 数据可知,  $\beta$ -CD/ $KI_3$  无论是在溶液中, 还是在固相中, 稳定性都远大于  $KI_3$ , 这是由于  $\beta$ -CD 的腔内略带正电, 易包结负离子, 因而与  $KI_3$  中的  $I_3^-$  之间发生了包结作用, 同时也因为静电作用的存在, 增加了  $KI_3$  的稳定性, 减缓了  $I_2$  的挥发。

## 2.4 $\beta$ -CD 与 $KI_3$ 的包结作用

### 2.4.1 $^1H$ NMR 方法

由  $\beta$ -CD,  $\beta$ -CD/ $KI_3$  的  $^1H$  NMR 图谱得到包结前后  $\beta$ -CD 上 H 的化学位移, 列于表 3。

表 3 配位前后  $\beta$ -CD 中各 H 化学位移

Table 3 Chemical Shifts (ppm) for  $\beta$ -CD and  $\beta$ -CD/ $KI_3$

|                     | H1   | H2   | H3   | H4   | H5   | H6   |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\beta$ -CD         | 5.07 | 3.65 | 3.96 | 3.58 | 3.85 | 3.87 |
| $\beta$ -CD/ $KI_3$ | 5.07 | 3.64 | 4.00 | 3.60 | 3.93 | 3.89 |

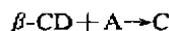
由表可见, H1、H2、H4、H6 几乎没有变化, H3、H5 的化学位移则分别向低场<sup>[9]</sup>移动了 0.04 和 0.08 ppm, 有一定变化, 但变化不大。这是因为当  $\beta$ -CD 与  $I_3^-$  发生包结作用时, H3、H5 在 CD 腔内, 与  $I_3^-$  的作用较强。由于该包结作用是非共价弱相互作用, 因此通常化学位移变化  $< 0.1$  ppm<sup>[10]</sup>。而 H1、H2、H4 在 CD 的腔外, H6 在 CD 的小口处, 受到的影响较小, 因此化学位移几乎不变。

### 2.4.2 UV/Vis 方法测定包结常数

$KI_3$  溶液与  $I_2$  的水溶液一样, 在紫外-可见 90~450 nm 范围内存在三个吸收峰, 它们的波长分别为 354 nm、287 nm 和 234 nm<sup>[9]</sup>。

在  $\beta$ -CD 与  $KI_3$  包结前后, UV/Vis 吸收光谱峰的位置几乎没有变化, 而峰的强度有所增加。这是由于包结物的形成主要是通过分子间的作用力, 对电荷跃迁或电子跃迁的影响并不是很大, 故其吸收峰的位置移动不明显。包结后的产物因 CD 的作用, 吸光系数变大。通过这一现象, 我们可以测定水溶液中  $\beta$ -CD 与  $KI_3$  的形成常数<sup>[11]</sup>。

在溶液  $KI_3(A)$  与  $\beta$ -CD 形成的 1:1 的包结物为 C, 在所测的 354 nm 处,  $\beta$ -CD 的吸收为 0, 而 A 和 C 的消光系数分别为  $\epsilon_0, \epsilon$ , 故有:



未包前: 浓度  $m$              $c$     0    吸光度  $A_0 = \epsilon_0 bc$

平衡时: 浓度  $m-x$          $c-x$     $x$     吸光度  $A = \epsilon_0 b(c-x) + \epsilon bx$

当  $m$  大到一定时,  $x=c$ , 此时  $A_{\infty}=ebc$ , 故有

$$\Delta A_0 = A_{\infty} - A_0 = (\varepsilon - \varepsilon_0)bc \quad \Delta A = A_{\infty} - A = (\varepsilon - \varepsilon_0)b(c-x)$$

$(\Delta A_0 - \Delta A) / \Delta A_0 = x/c$ , 令之为  $v$ , 则  $x=cv$ 。包结常数  $K = x/(m-x)(c-x)$ , 故

$1/v = 1/K(m-cv) + 1$ , 以  $1/(m-cv) - 1/v$  作图, 斜率的倒数为  $K$ 。

本实验中, 保持  $KI_3$  浓度不变,  $C(I_2) = 1.54 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C(KI) : C(I_2) = 3 : 1$  改变 CD 浓度, 测吸光度的变化。

图 2 为  $\beta$ -CD 与  $KI_3$  包结时的紫外吸收曲线。

图 3 为其在水中的  $1/(m-cv) - 1/v$  曲线。

从斜率的倒数可求得  $\beta$ -CD/ $KI_3$  在水中的形成常数,  $K = 3.0 \times 10^3 (23^\circ\text{C})$ , 该数值远大于  $\beta$ -CD 对  $KI$  的形成常数  $K = 3.82 \pm 0.06 (25^\circ\text{C})$ , 以及  $\beta$ -CD 对  $KIO_3$  的形成常数  $K = 0.98 \pm 0.09 (25^\circ\text{C})^{[5]}$ 。

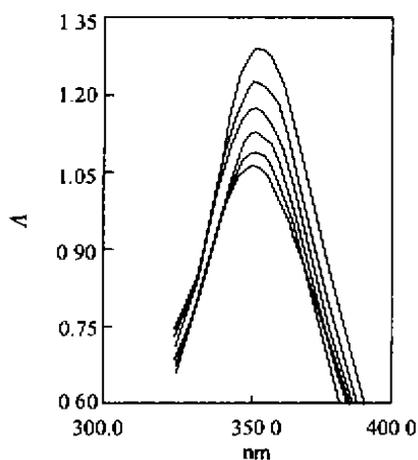


图 2  $\beta$ -CD 水溶液中  $KI_3$  的紫外光谱  
Fig. 2 UV/Vis spectra of  $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KI_3$  in  $\beta$ -CD/ $KI_3$ ,  $E_{354} = 354 \text{ nm}$   
 $\beta$ -CD concn.: 1; 0; 2; 0.8; 3; 1.6; 4; 3.2; 5; 6.4; 6; 12.8  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

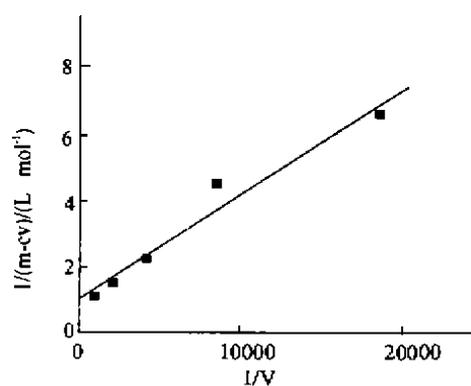


图 3  $1/(m-cv) \sim 1/v$  曲线  
Fig. 3  $1/(m-cv)$  vs  $1/v$  plot of  $\beta$ -CD/ $KI_3$ ,  $\beta$ -CD concn.: 0~12.8  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

### 3 结 论

上述结果表明,  $\beta$ -CD 可以对  $KI_3$  进行有效包结, 增加  $KI_3$  溶液, 以及  $KI_3$  固体的稳定性, 对于稳定碘元素, 具有一定的意义。

### 参 考 文 献

- [1] Bender M. L., Komiyama M. *Cyclodextrin Chemistry*, Springer Verlag, N. Y., 1978.
- [2] SONG Le-Xin(宋乐新), MENG Qing-Jin(孟庆金), YOU Xiao-Zeng(游效曾) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1987, 13(4), 368.
- [3] Duchene D., Wouessidjewe D. *J. Coord. Chem.*, 1982, 27, 223.
- [4] CHEN Ying(陈 瑛), CHEN Hui-Lan(陈慧兰), GU Yin(顾 寅) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*.

- 1999, 15(4), 513.
- [5] Robert I. G., Lowell M. S., Michael R. et al *J. Phys. Chem.*, 1983, 87(17), 3349.
- [6] Sanemasa I., Wu Yue, Koide Y. et al *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67(10), 2744.
- [7] *Japm Patent* 1976, 1088625.
- [8] Diaz D., Baca I. V., More J. G. *J. Chem. Edu.*, 1994, 71(8), 708.
- [9] Matsui Y., Ono M., Tokunaga S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70(3), 535.
- [10] Luo Laitin, Chen Huilan, Tang Wenxia et al *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 4425.
- [11] Leroy A. S., Maurice R. E. *Analy. Biochem.*, 1986, 154, 400

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF $\beta$ -CYCLODEXTRIN/ $KI_3$ INCLUSION COMPLEX

YANG Yang CHEN Hui-Lan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of  
Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The stabilities of  $\beta$ -CD/ $KI_3$  inclusion complex in solution and in solid state at room temperature were studied. The thermal stability of  $\beta$ -CD/ $KI_3$  in solid state was also examined. The inclusion interaction between  $KI_3$  and  $\beta$ -CD was proved through  $^1H$  NMR and the formation constant was determined through UV/Vis. The results showed that the stability of  $KI_3$  was improved through the inclusion of  $\beta$ -CD.

**Keywords:** cyclodextrin potassium polyiodide inclusion formation constant