

研究简报

β - 环糊精和甲酚包结体动态结构及平衡常数的 NMR 研究

殷开梁 刘加庚 徐端钧*
(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 环糊精 甲酚 ^1H NMR 包结平衡 动态结构
分类号: O614.33

环糊精简称(CD)是由至少六个环葡萄糖(寡糖)单元通过 1,4-糖苷键连接而成的筒状分子。每个环糊精分子都有一个中空的环境疏水腔,腔的窄端口连接伯羟基(6 OH),宽端口连接两类仲羟基(2-OH、3-OH)。CD 的腔内含有分别由六至八个 H(3) 或 H(5) 原子(分别对应 α -CD、 β -CD 和 γ -CD) 构成的氢环及相应数量的醚氧构成的氧环。因此腔体的内侧是疏水的。CD 的结构见图 1。

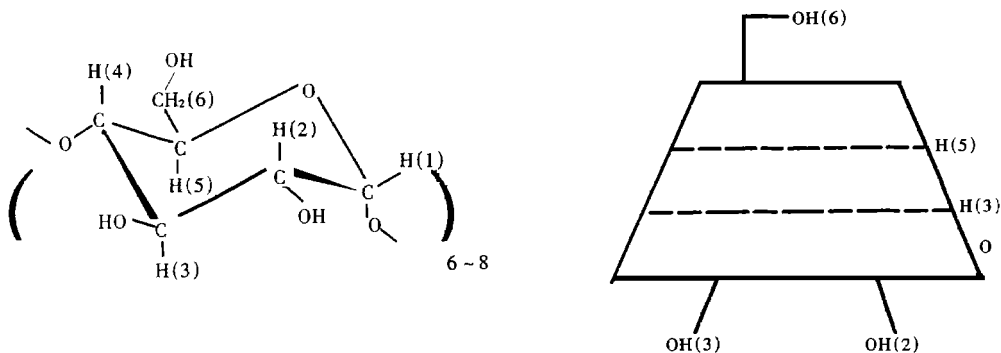


图 1 环糊精的分子结构示意图

Fig. 1 Molecular structure and sketch of CD

CD 主体能和不同的客体分子依靠相互间非共价键力^[1]而发生包结作用,包结的程度受主体疏水腔大小、腔口位阻和客体性质等多种因素的影响。溶液中的包结作用包括主客体间的包结与包结体的解离两个相反的过程,在溶液达到包结平衡时,包结体的几何构象显然与晶体中的结构并不一致^[2]。文献已经报道了对硝基苯酚与环糊精的包结作用^[3],本文利用 ^1H NMR 手段研究 β -CD 与对甲酚、间甲酚间的包结作用,以考察甲酚取代基对包结作用的影响。

1 实验部分

β -CD 为化学纯,经沸水两次提纯;间甲酚(MMP)、对甲酚(PMP)为化学纯,后者经 260

收稿日期: 1999 06 14。修改稿日期: 1999 08 29。

* 通讯联系人。

第一作者: 殷开梁,男,34 岁,讲师,现在江苏石油化工学院应用化学系;研究方向: 配位化学。

Pa 下减压蒸馏提纯, 收集 103~ 107℃沸点区间的馏分, ^1H NMR 谱未检验出明显杂质。

22±1℃下在 ARX300 核磁共振仪上测定 ^1H NMR 谱, 扫描宽度 3000Hz(分辨率 < 0.2Hz), 重水作溶剂, 叔丁醇作外标。 β -CD 浓度维持在 0.005~ 0.010 mol·L⁻¹, 甲酚的浓度从 0.008~ 0.040 mol·L⁻¹。主客体在测量管中按表 1 配比混合后, 在超声振荡器中振荡数小时以使主客体间达到包结平衡。

2 结果与讨论

表 1 列出了溶液中不同主客体配比时 β -CD 的质子的化学位移值。作为参照, 也列出了纯 β -CD 中质子的化学位移值。图 2 给出了不同浓度配比的 β -CD 和 MMP 混合物样品的 ^1H NMR 谱图。

表 2 包结稳定常数、包结百分数及客体在主体腔内的平均深度

Table 2 Stable Constant, Inclusion Percentage and Depth of Guest in Cavity of Host					
sample	inclusion percentage	$K/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta\delta/\text{ppm}$		depth** / Å
			H(3)	H(5)	
$\beta\text{PMP-1}$	65.7	403	-0.044	-0.116	1.3
$\beta\text{PMP-2}$	84.7		-0.056	-0.145	1.1
$\beta\text{PMP-3}$	92.4		-0.061	-0.169	1.0
	100		-0.07*	-0.18*	1.0*
$\beta\text{MMP-1}$	54.2	242	-0.029	-0.079	1.9
$\beta\text{MP-2}$	78.5		-0.042	-0.113	1.7
$\beta\text{MMP-3}$	84.1		-0.045	-0.121	1.5
	100		-0.06*	-0.15*	1.3*

★ Calculated values for a complete inclusion ^[9].

★★ Average distance between phenyl ring and center of H(5) ring.

根据 Corey-Pauling-Koltun 分子模型^[4], 从原子的范德华半径外缘算起, β -CD 疏水腔内 H(3) 和 H(5) 环的直径分别为 6.0Å 和 6.4Å, 对甲酚和间甲酚的分子宽度约为 4~ 5Å, 显然 β -CD 的疏水腔可以容纳甲酚分子进入其中。甲酚进入 CD 疏水腔后, 腔内的 H(3)、H(5) 质子

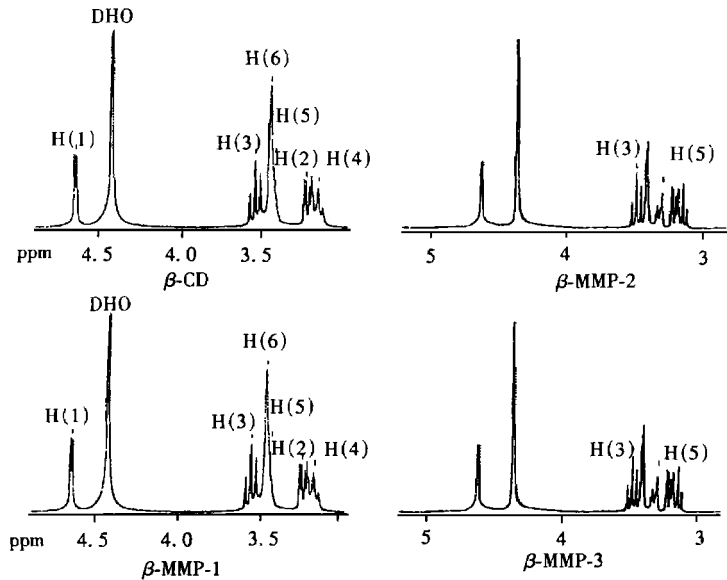


图 2 β CD 和 β MMP 样品的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of β -CD and β MMP samples

由于受到芳环的环流引起的各向异性效应^[5]、客体对质子的范德华作用及客体的立体微扰因素^[6]的影响,其化学位移会向高场或低场发生迁移,而环外质子则不受影响^[7]。表 1 和图 2 清楚地显示出,与不存在客体的情况相比,有客体存在的情况下主体 H(3) 和 H(5) 的化学位移确实发生了明显的变化,而且样品中客体含量越大,H(3) 和 H(5) 化学位移的改变越显著。

溶液中主客体间的包结平衡是动态的平衡,每一瞬间都同时发生着主客体间的包结和包结体的解离。对应于包结状态和未包结状态,主体中 H(3) 和 H(5) 的化学位移各应显示不同的值,但是本实验观测到所有样品的 ¹H NMR 谱图中 H(3) 和 H(5) 的化学位移都只有一个峰。考虑到溶液中 CD 主体和客体间的包结和解离是同时发生的可逆过程,上述结果看来意味着在仪器扫描时间范围内,主客体之间的包结与解离已进行过许多次,任何一个 β -CD 分子在此时间范围内都已经历过与客体包结和解离的不同状态,因此所观测到的 NMR 位移信号是不同时刻化学位移值的加权平均结果,权重为对应状态下主体的百分数^[8]。溶液中处于包结状态的主体分子的百分数越大,H(3) 和 H(5) 化学位移改变就越显著。

根据上述规律,作者从不同配比浓度的主客体溶液在包结平衡时 H(3) 或 H(5) 化学位移的改变值 $\Delta\delta$ 出发,导出包结作用平衡常数的计算式^[9]。根据表 1 的 $\Delta\delta$ 数据计算所得的包结平衡常数列于表 2。 β -CD 和甲酚异构体包结物的稳定常数分别为 243 和 403 L · mol⁻¹,与文

表 2 包结稳定常数、包结百分数及客体在主体腔内的平均深度

Table 2 Stable Constant, Inclusion Percentage and Depth of Guest in Cavity of Host

sample	inclusion percentage	K/ (dm ³ · mol ⁻¹)	$\Delta\delta$ /ppm		depth ^{**} / Å
			H(3)	H(5)	
β PMP-1	65.7	403	-0.044	-0.116	1.3
β PMP-2	84.7		-0.056	-0.145	1.1
β PMP-3	92.4		-0.061	-0.169	1.0
	100		-0.07*	-0.18*	1.0*
β MMP-1	54.2	242	-0.029	-0.079	1.9
β MP-2	78.5		-0.042	-0.113	1.7
β MMP-3	84.1		-0.045	-0.121	1.5
	100		-0.06*	-0.15*	1.3*

* Calculated values for a complete inclusion^[9].
* * Average distance between phenyl ring and center of H(5) ring.

献报道的 β -CD 和对硝基苯酚所形成包结物的稳定常数(约 500 L · mol⁻¹) 相仿^[3]。根据平衡常数可以计算得到,平衡状态下包结物分子占主体分子总数的百分数,了解包结作用进行的程度。连同 H(3) 和 H(5) 的 $\Delta\delta$ 值一起,表 2 列出了不同浓度配比样品的包结百分数,从表中可以看出,客体含量越大,主体包结作用越彻底,客体进入主体腔内的平均深度也越大。Johnson 等^[10] 用自由电子模型计算了围绕快速旋转的苯环的磁场,得出了磁屏蔽值。Komiyama 和 Hirai^[11] 根据 Johnson 等的计算结果,研究了芳环对 CD 腔内 H(3) 和 H(5) 产生的屏蔽效应与芳香性客体进入环糊精疏水腔的深度的关系。根据这一关系,本文从 $\Delta\delta$ 数据出发计算了客体的苯环中心与主体 H(3) 环或 H(5) 环中心的平均距离(见表 2),由于 $\Delta\delta$ 是对时间的平均结果,所以表中距离反映了客体在主体中对时间平均的进入深度,即包结物达到动态平衡时的平均结构。如前所述,实验表明了 H(3) 和 H(5) 的 $\Delta\delta$ 数值随主客体浓度配比不同而异,因此包结物的动态平均结构也是随主客体浓度配比而改变的,甲酚浓度越大,平均结构中甲酚进入主体腔体越深。

参 考 文 献

- [1] Bergeron R. J., Channing M. A., Giberly G. J., Pillor D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**, 5146.
[2] Inoue Y., Okuda T., Miyata Y., Chujo R. *Carbohydr. Res.*, **1984**, **125**, 65.
[3] Yamamoto Y., Onda M., Takahashi Y., Inoue Y., Chujo R. *Carbohydr. Res.*, **1988**, **82**, 41.
[4] Van Etten R. L., Sabastien J. F., Clower G. A., Bender M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**(13), 243.
[5] Bergeron R. J., Channing M. A., McGovern K. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**(9), 2878.
[6] Howard B. B., Linder B., Emerson M. T. *J. Chem. Phys.*, **1962**, **36**, 485.
[7] Wood D. J., Hruska F. E., Saenger W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**(6), 1735.
[8] Harata K., Uedaira H., Tanaka J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, **51**(6), 627.
[9] YIN Kai-Liang(殷开梁) *Master Dissertation in Zhejiang University*(浙江大学硕士学位论文), **1998**.
[10] Jonhson C. E., Boverly F. A. *J. Chem. Phys.*, **1958**, **29**(5), 1012.
[11] Komiyama M., Hirai H. *Chem. Lett.*, **1980**, 1467.

**^1H NMR Studies on the Dynamic Structure and Equilibrium
Constant of Inclusion of Cresols by β -Cyclodextrin**

YIN Kai-Liang LIU Jia-Geng XU Duan-Jun

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Inclusion of cresols by β -cyclodextrin in DHO has been investigated by ^1H NMR spectra. Although chemical shifts of the same proton are different in the cavity of empty and enclosed β -cyclodextrin, only a time-average peak has been detected for a proton in the spectra. The value of chemical shift corresponds to enclosed degree of cresol by β -cyclodextrin. The average structure of inclusion has been determined based on ^1H NMR data, it describes dynamic depth of cresol in the cavity of β -cyclodextrin.

Keywords: cyclodextrin cresols ^1H NMR inclusion equilibrium
dynamic structure