

β -环糊精与两性表面活性剂相互作用

张有明^{*,1} 彭晓霞^{**,1} 魏太保¹ 汪汉卿²⁽¹⁾ 西北师范大学化学系, 兰州 730070)⁽²⁾ 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

用表面张力法研究了 β -环糊精与十一烷基酰胺甲酸钠 ($C_{11}H_{23}CONHCOONa$, SF) 两性表面活性剂在不同温度下的包结作用。结果表明: SF 的表面张力值 (β) 及表观临界胶束浓度 (cmc^*) 加入 β -CD 后增加, β -CD 浓度越大, γ 和 cmc^* 增加越多, 且 SF 的 cmc^* 与 β -CD 浓度存在线性关系, 随温度的升高, 两性表面活性剂的表面张力值降低, 意味着它们的表面活性随温度升高而增强。利用表面张力测定了 β -CD-SF 体系在不同温度下的包结形成常数 K_a , 进而求得了包结过程的焓变和熵变, 结果表明, 该过程是焓和熵均有利的过程, 进一步说明疏水作用是形成包结物最重要的作用力之一。

关键词: β -环糊精 两性表面活性剂 包结物 表面张力
分类号: O641.3 O647.2

环糊精 (Cyclodextrin, CD) 是由若干个吡喃型葡萄糖单元以 α -1, 4 糖苷键相结合成互为椅式构象的环状低聚糖, 含有 6、7 和 8 个吡喃葡萄糖单元的环糊精分别叫做 α -、 β - 和 γ -环糊精, 它们内腔呈锥形, 空腔内侧由氢原子及糖苷键合的氧原子构成, 是疏水的, 外腔则由于羟基的聚集而呈亲水性。“内疏水, 外亲水”的分子结构, 使其容易包结不同“客体”化合物形成特殊结构的包结物 (inclusion complexes)^[1~3]。有关环糊精/表面活性剂超分子体系所涉及的大多数为非离子、阴离子及阳离子表面活性剂^[4~6], 环糊精与两性表面活性剂包结作用的研究很少, 而两性表面活性剂在水溶液中能显示不同离子活性基团的特性, 具有独特的应用性能, 因此研究两性表面活性剂在与环糊精作用是有意义的一项工作。本文首次用表面张力法, 测定了 β -CD 与十一烷基酰胺甲酸钠 (SF) 包结物的形成常数, 研究了脂肪醇, 温度对包结作用的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

β -CD 购自上海化学试剂公司, 去离子水纯化三

次, 真空干燥 24h (90℃); 乙醇、正丁醇为分析纯, 十一烷基酰胺甲酸钠由兰州化物所郝京诚博士提供; 测试用水均为二次去离子水。表面张力测定用 CB-VB-A3 型表面张力仪 (日本协和界面科学株式会社); 501 型超级恒温器。

1.2 实验方法

配制两组溶液, 一组为固定 β -CD 浓度, 改变 SF 浓度; 另一组为固定 SF 浓度, 改变 β -CD 浓度, 分别恒定温度 288、298、308 和 318K, 测定各浓度下的溶液的表面张力。测定前充分搅拌溶液, 静置, 重复测定三次, 取平均值, 偏差为 $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 β -CD 对体系表面活性的影响

图 1 中曲线①表明, 初始 SF 的浓度高于 cmc^* 时 (298K 时, SF 的 cmc^* 为 $6.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), β -CD 的加入对 cmc^* 影响不大, 这说明 β -CD 与 SF 的包结没有破坏 SF 在体相溶液中的聚集体和在表面上的吸附状态。但当 SF 的浓度处于 cmc^* 附近和低于 cmc^* 时 (曲线②, ③), 溶液表面张力随 β -CD 的加入急剧增加, 表明较低的 β -CD 浓度足以使 SF

收稿日期: 2002-03-20。收修改稿日期: 2002-05-16。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29971026); 西北师大知识与科技创新工程项目 (No. 02-18)。

* 通讯联系人。E-mail: kyc@nwnu.edu.cn

** 现在甘肃中医学院。

第一作者: 张有明, 男, 39 岁, 硕士, 教授; 研究方向: 配位化学及功能有机化合物合成。

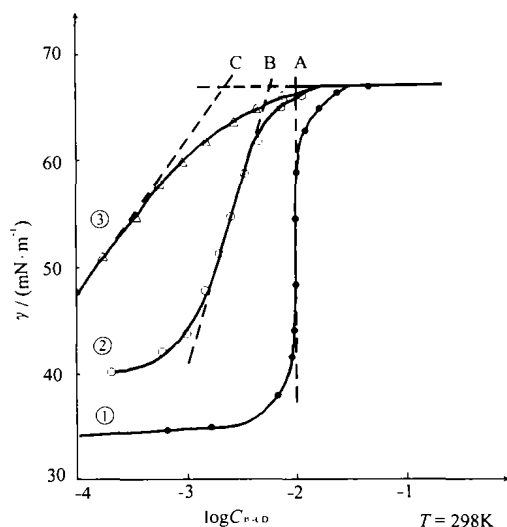


图 1 在固定 SF 的浓度下, β -CD 浓度与表面张力的关系

Fig. 1 Relationship between surface tensions and concentrations of β -CD at the constant SF concentration

(●: β -CD + $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SF, ○: β -CD + $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SF, △: β -CD + $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SF)

的表面吸附破坏。这证明部分 SF 单分子与 β -CD 结合。已有实验报道^[7], β -CD 的存在能诱导非离子、阳离子和阴离子表面活性剂在其 cmc^* 之前簇集, 本文实验初步表明两性表面活性剂可能同样存在这一现象。

当 β -CD 浓度增加到一定值, β -CD 溶液表面张力达到最大值, 不再变化。用标准曲线拟合法, 求出溶液表面张力达到最大时渐近交点 A、B、C 分别为 -2.01 , -2.25 , -2.65 , 即 β -CD 与 SF 包结达饱和时, β -CD 的浓度分别为 $9.77 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $5.62 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.24 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 β -CD 与 SF 的摩尔比为: $1:1.09$, $1:0.94$, $1:0.90$, 证明 β -CD 与 SF 主要形成 $1:1$ 的包结物。

图 2 是恒定不同的 β -CD 浓度, 不同温度下, SF 浓度的改变对体系表面张力的影响。

从图 2 可以看出, β -CD 的加入, 使 SF 的临界胶束浓度增大, 且 cmc^* 随 β -CD 浓度增大而变大, 这说明 SF 形成胶束化能力由于 β -CD 的包结作用而降低, 若 β -CD 浓度相同, 则温度越低, SF 的 cmc^* 越大。图 2 还表明, β -CD 的加入并没有改变 SF 形成胶束后的表面张力值, 说明 β -CD 与 SF 形成的包结物没有表面活性, 且这种包结物与 SF 胶束或自由的 SF 之间没有相互作用而使活性增大或减小, 从图 2

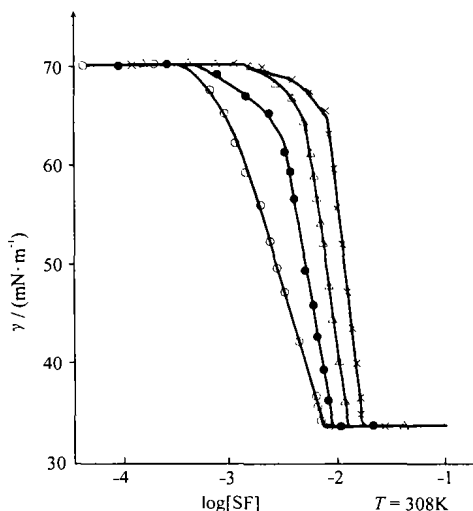
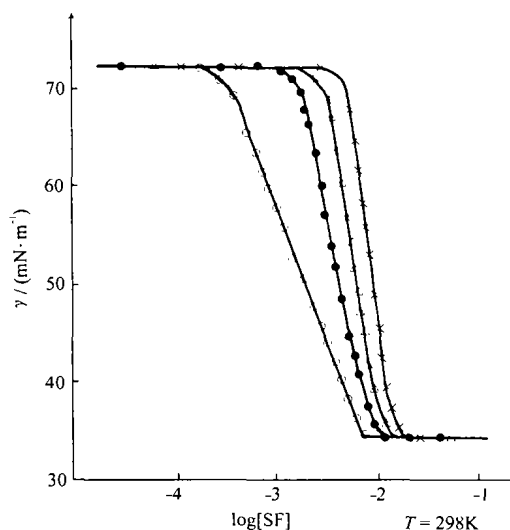


图 2 在不同温度下, β -CD 对 SF 表面张力的影响

Fig. 2 Effect of β -CD concentrations on surface tensions at different temperatures

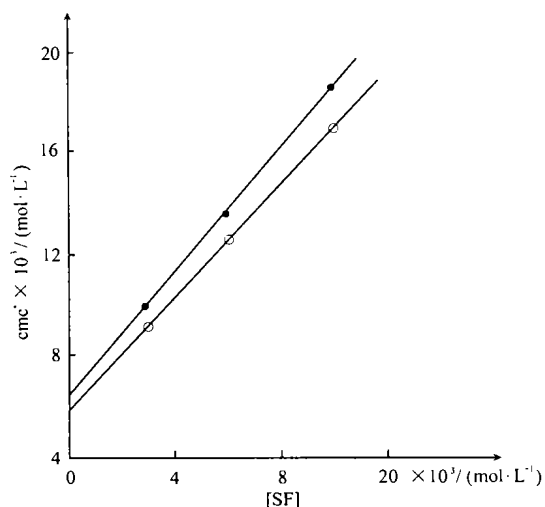
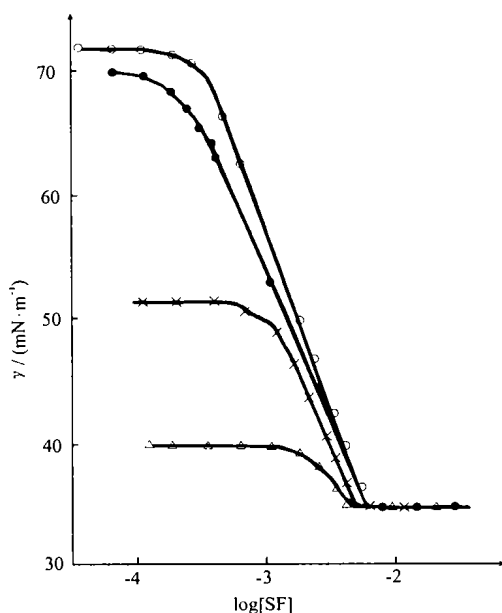
(○: H_2O , ●: $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD, △: $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD, ×: $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD)

得到的各 β -CD 浓度下的 SF 的表观 cmc^* 值, 它与其 β -CD 浓度之间有一线关系, 如图 3 所示。

2.2 醇对 β -CD 包结 SF 体系表面活性的影响

表面活性剂的的实际应用中, 助表面活性剂 (一般为中等碳链长度的脂肪醇) 是常需加入的物质, 因为醇的加入可改变 (或调节) 溶剂的极性, 增强聚集体的稳定性。图 4 是恒定体系中 β -CD 浓度为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醇对表面活性的影响。

从图 4 可以看出, 乙醇的加入略微减小了 β -CD 包结 SF 过程中溶液的表面张力, cmc^* 变化也不大,

图3 cmc^* 和 β -CD 浓度之间的关系Fig. 3 Relationship between cmc^* and β -CD concentrations
(○: 308K, ●: 298K)图4 醇对 β -CD 包结 SF 体系表面活性的影响Fig. 4 Effect of alcohols on the surface tensions of β -CD/SF systems

(○: No alcohol, ●: 4% ethanol, △: 4% butyl alcohol, ×: 8% butyl alcohol)

即乙醇对 β -CD 包结 SF 过程的影响较小, 这是因为乙醇的极性较大, 与水互溶, 它不易包结进入 β -CD 的空腔, 与 SF 包结竞争极小, 因而乙醇的加入, 对溶液的表面张力影响较小, 而正丁醇的加入明显地降低了 SF 溶液的表面张力, 这可能是由于丁醇进入 β -CD 的疏水空腔, 减弱了 β -CD 与 SF 的作用, 从而

加大了 SF 的实际有效浓度, 造成 SF 溶液表面张力降低, 这种变化随正丁醇浓度的增加而增大。醇的加入在降低表面活性剂溶液表面张力的同时, 也会使表面活性剂的 cmc^* 值降低。

2.3 表面张力法求算包结平衡常数

采用 R. H. Lu 等报道的方程(1)方法^[8,9]。

$$[S]_0 - [S] = -1/K_a([S]_0/[S]^{-1}) + [CD]_0 \quad (1)$$

式中 K_a 是包结平衡常数, $[CD]_0$ 和 $[S]_0$ 分别为 β -CD 和表面活性剂的初始浓度, $[CD]$ 和 $[S]$ 是 β -CD 及表面活性剂的平衡浓度, 由于 CD 及包结物均没有表面活性, 因此 $[S]$ 就等于同一表面张力下 β -CD 不存在时的表面活性浓度, 据方程(1), 由 $[S]_0 - [S]$ 对 $[S]_0/[S]$ 或 $[S]_0/[S] - 1$ 作图得直线, 由直线斜率 $(-1/K_a)$ 即可计算出体系的包结平衡常数。

图 5 为在不同 β -CD 浓度下 SF 的 $[S]_0 - [S]$ 与 $[S]_0/[S]$ 关系曲线。从图 5 可以看出, 在不同 β -CD 浓度时, 三条直线基本平行, 即表明 β -CD 浓度与包结物形成常数无关, 根据直线斜率计算出不同浓度下的 K_a 值(表 1)。从表 1 可以发现温度升高, K_a 值减少, 说明在高温下包结作用减弱。

$$\text{由 } \Delta G^\ominus = -RT \ln K_a = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \text{ 即 } \ln K = -\frac{\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{R} \quad (2)$$

据(2)式, 由 $\ln K$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得直线, 由直线斜率和截距可求得和, 见表 2。

从表 2 可以看出, 该体系是焓 ($\Delta H^\ominus$) 为负值, 而熵 ($\Delta S^\ominus$) 为正值, 既形成包合物的过程是焓熵均有

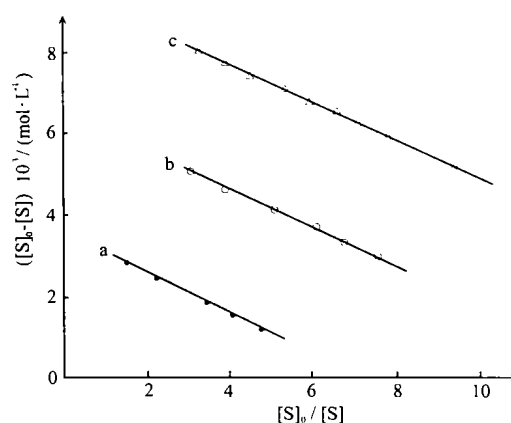
图5 $([S]_0 - [S])$ 和 $([S]_0/[S])$ 关系图Fig. 5 Relationship between $([S]_0 - [S])$ and $([S]_0/[S])$
(β -CD concentration a: $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
b: $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c: $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

表 1 β -CD 与 SF 形成包结物的平衡常数Table 1 Inclusion Constants (K) for 1:1 Complex of β -CD with SF at Different Temperatures

system	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	288K	298K	308K	318K
SF + β -CD	$(3.49 \pm 0.21) \times 10^3$	$(2.96 \pm 0.24) \times 10^3$	$(2.53 \pm 0.20) \times 10^3$	$(2.18 \pm 0.18) \times 10^3$

表 2 两性表面活性剂(SF)与 β -CD 包结作用的热力学参数Table 2 Values of Thermodynamic Parameters for the Association of Amphoteric Surfactant with β -CD at 298K

system	$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
SF + β -CD	-11.98	-19.80	26.24

利的过程, β -CD 与表面活性剂的包结作用力主要为疏水作用, 范德华力和氢键^[10]从体系较大的负焓变和正熵变可知, 疏水作用力是形成包结物最重要的作用力。

参 考 文 献

- [1] ZHANG You-Ming (张有明), WEI Tai-Bao (魏太保), PENG Xiao-Xia (彭晓霞) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(4), 485.
- [2] ZHANG You-Ming, SHEN Bao-Jian, TONG Lin-Hui *Chin. Chem. Lett.*, **1996**, **7**(8), 763.
- [3] LIU Yu (刘育) YOU Chang-Cheng (尤长城) *Zhongguo Kexue (Science in China, Series B)*, **1999**, **29**(6), 532.
- [4] Smith V. K., Ndou T. T., Pena A., Warner I. M. *J. Incl. Phenom.*, **1991**, **10**, 471.
- [5] Kasaki K. J., Christian S. D., Tucker E. E. *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, **134**(2), 412.
- [6] Jobe D. J., Verrall R. E., Palepu R., Reinsborouh V. C. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **19**(12), 3582.
- [7] XIE Jian-Wei (谢剑伟), HUANG Di-Sheng (黄迪胜), XU Jin-Gou (许金钩), CHEN Guo-Zhen (陈国珍) *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1997**, **42**(11), 1178.
- [8] Lu R. H., Hao J. C., Wang H. Q., Tong L. H. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, **192**, 37.
- [9] Lu R. H., Hao J. C., Wang H. Q. Tong L. H. *J. Incl. Phenom.*, **1997**, **28**, 213.
- [10] Cromwell W. C., Bystrom K., Eftink M. R. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**, 326.

Studies on Interaction of β -Cyclodextrin with Amphoteric SurfactantZHANG You-Ming^{*1} PENG Xiao-Xia¹ WEI Tai-Bao¹ WANG Han-Qing²⁽¹⁾ Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)⁽²⁾ Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000)

The inclusion complexes of β -cyclodextrin (β -CD) with amphoteric surfactants ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHCOONa}$, SF) in aqueous solutions have been studied by surface tension measurement at different temperatures. The surface tension curves of the surfactants in the presence of β -CD are higher than that in the absence of β -CD. The curves raise higher with the increase of β -CD concentrations for surfactant. The apparent critical micelle concentration (cmc^*) of the surfactant varies linearly with β -CD concentration. The Inclusion constants (K_s) of the inclusion complexes were determined by surface tension at different temperatures. K_s decreases with the increase of temperature. In addition, the standard molar Gibbs energies, enthalpies, entropies were derived for the interaction process by K_s at different temperatures. The results indicated that the association of surfactants with β -CD are favorable by both enthalpy and entropy changes, proving that hydrophobic interaction was most one of the binding forces of cyclodextrin inclusion complex.

Keywords: β -cyclodextrin amphoteric surfactant inclusion complexes surface tension