

环糊精包络物的循环伏安法研究

董绍俊* 张东波**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

本文采用玻碳电极以循环伏安法研究了水溶液体系中二茂铁衍生物及芳香族衍生物与环糊精(α -CD, β -CD)的包络行为。当电活性客体分子被包络时, 在循环伏安图上表现为峰电流和峰电位的变化。用电流和电位法测定了包络物的解离常数, 并根据解离常数的大小次序探讨了主体分子与客体分子之间的匹配情况同包络物稳定性之间的关系。

主-客络合物化学是目前新兴的, 较引人注目的研究课题。环糊精(简称 CD)是一个具有代表性的主体分子, 是主-客络合物化学的重要研究对象。CD 分子是由几个葡萄糖基连接而成的筒状分子, 其内部为疏水性, 外部为亲水性, 因而可包络有机、无机乃至气体分子。因其结构特点和特殊功能在医药、农业、食品、有机合成、分析、分离、特别是 HPLC^[1] 中获得了广泛的应用。同时, CD 还是一种优良的人工酶模型。

水溶液中 CD 包络物的研究工作已有许多报道^[2]。对于电活性客体分子形成的包络物可用电化学方法进行研究。已有 CD 修饰电极的制备^[3-6], 用极谱法^[7, 8], 电导法^[9], 计算机模拟与循环伏安法结合^[10, 11] 研究 CD 包络物的性质及测定解离常数 K_a 等。但采用极谱法和电导法都有一定的局限性, 若采用玻碳电极循环伏安法则可扩展电化学方法研究 CD 包络物的范围, 可能是由于固体电极存在重现性差, 电极处理较困难等问题, 至今尚未见报道。本文用循环伏安法及玻碳电极研究和测定了羟乙基二茂铁(HEFc), 双羟乙基二茂铁(BHEFc); 对硝基苯酚(p -NP), 邻硝基苯酚(o -NP); 对硝基苯胺(p -NA), 邻硝基苯胺(o -NA); 对苯二酚(HQ), 邻苯二酚(CC)与 α -CD、 β -CD 包络物的解离常数(K_a), 其中除 p -NP 与 o -NP 已有极谱法测定的结果外, 其余均未见报道。

实 验

仪器与试剂 用美国 BAS 公司 47 型腐蚀伏安仪, 国产 ATA-1A 旋转圆盘电极及 LZ3-204 函数记录仪进行电化学测量。采用三电极系统, 以直径为 4 mm 的玻碳(外包聚四氟乙烯)为工作电极, Ag/AgCl(1.0 mol/L KCl)为参比电极, 铂丝为对电极。 α -CD 为美国 SIGMA 公司产品, β -CD 为兰州化物所提供, HEEFc、BHEFc 为本所自制, 其余试剂皆为分析纯, 实验用水为石英蒸馏器蒸馏的二次水。

玻碳电极的处理 每次实验之前, 玻碳电极均用 α -Al₂O₃ 抛光后于新鲜蒸馏两次水中超声洗涤。

结果与讨论

K_d 的测定方法 当电活性物质与环糊精络合形成包络物时,在循环伏安图上表现为峰电流和峰电位的变化,故可由这两个量的变化求得 K_d .

由电位变化求 K_d 考虑还原态客体分子,设其电化学氧化过程分两步进行



式中 $R-CD_m$ 为包络物, R 为客体分子还原态, O 为客体分子氧化态. 由式(1)得

$$K_d = \frac{[R]_o[CD]_o^m}{[R-CD_m]_o} = \frac{[R]_o[CD]_o^m}{[R-CD_m]_o} \quad (3)$$

“ o ”下标表示电极表面浓度,当 CD 的本体浓度很大时 $[CD]_o = [CD]$. 由 Nernst 方程得

$$E_{(R)} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_d + \frac{mRT}{nF} \ln [CD] + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R^*}{D_o} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_d - i}{i} \right)^{[12]} \quad (4)$$

则

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2(R)} - E_{1/2} = \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R^*}{D_R} + \frac{mRT}{nF} \ln [CD] - \frac{RT}{nF} \ln K_d \quad (5)$$

式中 D_R^* 为主-客包络物扩散系数, D_R 为自由客体分子扩散系数.

已知在循环伏安法中,对于可逆过程:

$$i_p = 0.4463 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} AC^* v^{1/2} D_R^{1/2} = P v^{1/2} \quad [13] \quad (6)$$

以 i_p 对 $v^{1/2}$ 作图,可求得斜率 P ,再以 P 对 $[CD]$ 作图,当 $[CD] \rightarrow \infty$ 时得到 P^* ,当 $[CD] = 0$ 时得到 P_0 .

又因为 P 正比于 $D^{1/2}$,则

$$\left(\frac{D_R^*}{D_R} \right)^{1/2} = \frac{P^*}{P_0}$$

在可逆过程中 $E_{1/2} = E_p + c$ (当温度恒定时 c 值为常数),则式(5)中的 $E_{1/2}$ 可用 E_p 代替. 以

ΔE_p 对 $\ln[CD]$ 作图得直线,由斜率求出络合比 m ,由截距求出 K_d .

由电流变化求 K_d 在此只考虑包络比为 1:1 的情况.



式中 X 为电活性物质, CD 为环糊精

$$D = \frac{D_x - D_{x-CD}K}{1+K} \quad (2)'$$

式中 D 为表观扩散系数, D_x 为自由客体分子扩散系数, D_{x-CD} 为包络物扩散系数

$$K = [CD]/K_d.$$

对可逆过程

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^*$$

对不可逆过程

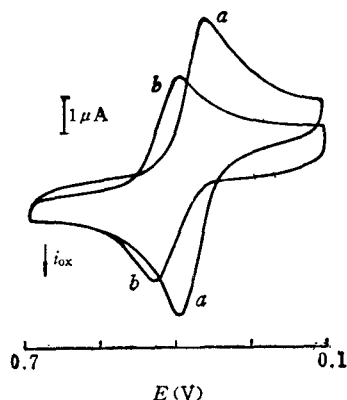
$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^* \quad [13]$$

则 i_p^2 正比于 D ,实验过程中保持其它参数不变,就可用 i_p^2 代替式(2)'中的 D ,得

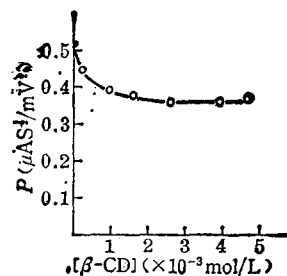
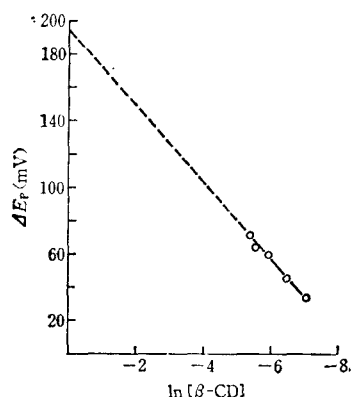
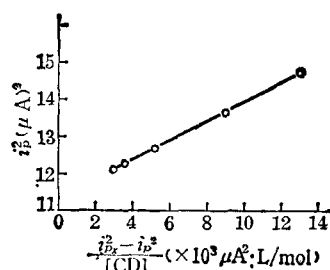
$$i_p^2 = \frac{K_d}{[CD]} (i_{p_x}^2 - i_p^2) + i_{p_x}^2 - CD \quad (3)'$$

由实验测定 i_p 和 i_{p_x} ,并以 i_p^2 对 $(i_{p_x}^2 - i_p^2)/[CD]$ 作图得直线,求其斜率为 K_d .

二茂铁衍生物的 CD 包络物 从图 1 可见 BHEF α 在水溶液中呈现一对可逆氧化还原波(曲线 a),当加入 β - CD 之后 BHEF α 的峰电流减小,峰电位正移,而可逆性不变(曲线 b).

图1 BHEFc 及其 β -CD 包络物的循环伏安图

a— 1.0×10^{-5} mol/L BHEFc 水溶液;
b—a+ 5.0×10^{-3} mol/L β -CD; 扫速 50 mV/s;
底液—0.1 mol/L 甘氨酸+0.1 mol/L 氯化钠水溶液

图2 BHEFc 的 P — $[\beta\text{-CD}]$ 关系图图3 BHEFc 的 ΔE_p — $\ln[\beta\text{-CD}]$ 关系图图4 BHEFc 的 β -CD 包络物电流分析图

由于电极过程可逆, 可从 P — $[\beta\text{-CD}]$ 关系 (见图 2) 求出 P^*/P_0 为 0.682; 再从 ΔE_p — $\ln[\beta\text{-CD}]$ 关系 (见图 3) 得到 m 为 1, K_a 为 2.7×10^{-4} mol/L; 从 $i_p^2 - (i_{p0}^2 - i_p^2)/[\beta\text{-CD}]$ 关系 (见图 4) 得到 K_a 为 2.7×10^{-4} mol/L. 可见电流法和电位法的结果一致, 用同样方法测得的 HEFc 与 β -CD 包络物的 K_a 值为 1.0×10^{-4} mol/L.

从以上结果可见二茂铁衍生物与 β -CD 形成了 1:1 包络物, 由于形成包络物后扩散系数减小, 从而引起了峰电流的下降, 形成包络物后在电极上发生氧化反应所要克服的活化能增大, 因此其氧化峰电位向正移动. 从 K_a 数值可见, HEFc 的 β -CD 包络物比 BHEFc 的稳定, 可

表1 BHEFc (1.0×10^{-5} mol/L) 在加入不同浓度 β -CD 时 i_p 与 v 之关系*

		$i_p (\mu A)$						
$[\beta\text{-CD}] (\text{mol/L})$		0.000	1.760×10^{-4}	8.550×10^{-4}	1.544×10^{-3}	2.529×10^{-3}	3.796×10^{-3}	4.481×10^{-3}
$v (\text{mV/s})$								
10		1.52	1.40	1.24	1.16	1.14	1.04	0.95
20		2.30	1.90	1.72	1.60	1.58	1.54	1.48
50		3.68	3.09	2.72	2.60	2.48	2.40	2.40
100		5.08	4.42	3.85	3.70	3.56	3.50	3.48

* 实验温度为 15°C.

能是由于 BHEFc 比 HEFc 多一个取代基, 包络过程中空间障碍大的缘故。因为 α -CD 的空洞较小, 若用 α -CD 代替 β -CD 研究对 HEFc, BHEFc 的包络行为, 观察不到由于发生包络而出现的现象。

芳香烃衍生物的 CD 包络物

硝基苯取代物 p -NP, o -NP, p -NA, o -NA 的 CD 包络物 由图 5 可见加入 α -CD 后(曲线 b), p -NP 的峰电流降低, 还原峰电位负移。用 β -CD 代替 α -CD 或将 p -NP 用其余三种硝基苯衍生物代替都获得类似结果。由于电极过程不可逆, 故用电流法求 K_a , 结果列入表 2。

表 2 硝基苯取代物与 α -CD, β -CD 的包络物的 K_a 值

$K_a(\text{mol/L})$				
	p -NP	o -NP	p -NA	o -NA
α -CD	7.5×10^{-4}	13.3×10^{-3}	7.8×10^{-4}	14.6×10^{-3}
β -CD	9.7×10^{-4}	7.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}	10.9×10^{-3}

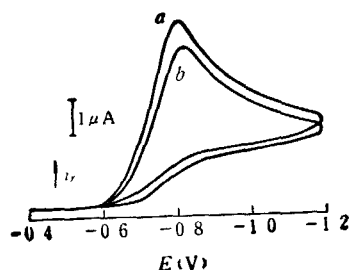


图 5 p -NP 及其 α -CD 包络物的循环伏安图

a— $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L } p\text{-NP}$ 水溶液;
b—a+ $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L } \alpha\text{-CD}$; 扫速 50 mV/s ;
底液—— $\text{pH}4$ 的磷酸盐缓冲溶液

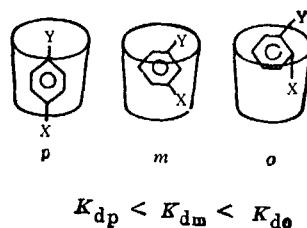


图 6 环糊精包络物结构示意图

由表 2 数据可见, K_a 的大小取决于客体分子与主体分子的匹配程度, 匹配得越好, 包络物越稳定, 总的来说, 对位比邻位衍生物形成更稳定的包络物(见图 6), 同时邻位衍生物的 β -CD 包络物比 α -CD 包络物更稳定, 而对位衍生物正好相反。硝基苯胺包络物的 K_a 值皆大于相应的硝基苯酚包络物的 K_a 值, 这可能是由于氨基的空间障碍比羟基大。实验结果与由客体分子空间结构及环糊精内空洞的大小所预计的结果相符。

HQ, OC 与 α -CD, β -CD 的包络物 在 HQ 水溶液中加入 α -CD 后, HQ 的氧化峰正移, 峰电流下降, 这是发生了 α -CD 包络的结果。当以 OC 代替 HQ 或以 β -CD 代替 α -CD 时都获得类似结果。用电流法求 K_a 得: HQ 的 α -CD 包络物为 $4.17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; OC 的 α -CD 包络物为 $8.57 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; HQ 的 β -CD 包络物为 $1.19 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; OC 的 β -CD 包络物为 $2.05 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。可见对位衍生物的 OD 包络物的稳定性仍大于邻位的。但是双酚类 CD 包络物的 K_a 值比硝基苯类的 K_a 值大许多, 而且无论 HQ 或 OC 与 β -CD 的包络物比它们与 α -CD 的包络物稳定。造成这种结果的主要原因可能有两个, 一是双酚类在水中溶解度大, 疏水作用较弱; 二是客体分子上的羟基与环糊精筒状结构边缘的羟基会产生相互排斥作用, 因此形成包络物较困难至使 K_a 值较大。 β -CD 的空洞孔径比 α -CD 大, 因此客体分子进入 β -CD 的空洞就相对容易些, 所以 β -CD 包络物的 K_a 值小于相应的 α -CD 包络物的 K_a 值。

兰州化学物理研究所的童林芸同志提供了实验用 β -CD, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 田伏岩夫, 新海英孝, *ふんめま*, **1985**, 3, 162.
[2] Saenger, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 19, 344.
[3] Matsue, T.; Fujihira, M.; Osa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 3692.
[4] Matsue, T.; Fujihira, M.; Osa, T., *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, 126, 500.
[5] Matsue, T.; Fujihira, M.; Osa, T., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 1681.
[6] Matsue, T.; Fujihira, M.; Osa, T., *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, 128, 1473.
[7] 山口整毅, 塚本務人, *日本化学会誌*, **1976**, 12, 1856.
[8] Osa, T.; Matsue, T.; Fujihira, M., *Heterocycles*, **1977**, 6, 1833.
[9] Gelb, I.; Schwartz, M.; Murray, T.; Laufer, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3553.
[10] Matsue, T.; Fujihira, M.; Osa, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3441.
[11] Matsue, T.; Akiba, U.; Suzufuji, K.; Osa, T., *電気化学および工業物理化学*, **1985**, 53, 508.
[12] Heyrovský, J.; Kůta, J., *"Základy Polarografie"*, Nakladatelství Československé Akademie Věd, Praha, **1962**.
[13] Bard, J.; Faulkner, R., *"Electrochemical Methods"*, John Wiley, New York, **1982**, p. 218.

Study of the Inclusion Complexes of Cyclodextrin by Cyclic Voltammetry

Dong Shao-Jun* Zhang Dong-Bo

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

The inclusion complexes of a series of organometallic compounds-cyclodextrin and aromatic compounds-cyclodextrin have been studied by cyclic voltammetry using glassy carbon electrode for expanding the potential window. The variation of peak potential and peak current has been showed on cyclic voltammogram when the electroactive guest molecules are complexed with cyclodextrin. Dissociation constants of cyclodextrin inclusion complexes have been calculated on the basis of this variation by both the potential and current methods. According to the magnitude of dissociation constants, the relationship between the stability of cyclodextrin inclusion complexes and degree of matching host molecule with guest molecule has been discussed.