

β -环糊精与二苯硫脲、二苯脲包结作用的紫外光谱研究

姚虹, 魏太保, 徐维霞, 张有明*

西北师范大学化学化工学院, 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070

摘要 采用紫外光谱法研究 β -环糊精与二苯硫脲、二苯脲的包结作用, 运用摩尔比法和直线拟合法(Hildebrand-Benesi法)确定了包结物形成的化学计量比, 计算了主客体在不同温度下的包结稳定常数 K_s , 从而得到包结过程的热力学数据 ΔH , ΔS 。结果表明: β -环糊精与二苯硫脲、二苯脲均形成2:1型的包结物, 由于相邻的2个 β -环糊精空腔的协同作用, 包结稳定常数 K_s 较1:1型包结物大。包结过程是焓驱动的, 主客体间的范德华作用力和偶极-偶极相互作用力是包结过程的主要驱动力。

主题词 β -环糊精; 二苯硫脲; 二苯脲; 紫外光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1664-04

引言

环糊精是 n 个 α -D-吡喃葡萄糖单元以 α -1, 4糖苷键依次首尾相连而形成的一种筒状大分子, 通常以所组成的葡萄糖单元数 n 为6, 7, 8而分为 α , β , γ -环糊精。筒状内腔密布氧原子具有很高的电子云密度, 而分布在筒形两端的羟基使得分子表面呈现亲水性。由于环糊精具有疏水性空腔的亲水性分子, 使得环糊精分子成为超分子化学的重要主体之一, 能以范德华力、氢键、疏水性作用力及静电作用力^[1, 2]等与一些电荷、极性、结构和性质相匹配的客体分子或基团形成超分子包结物, 从而改变这些客体物质的物理和化学性质, 如热稳定性、溶解性及离子识别作用^[3]等。

脲和硫脲类化合物是重要的有机合成中间体, 其衍生物在化学、农药及生命科学等方面有广泛应用。鉴于阴离子识别研究在生物学、医学等领域的重要意义, 具有对阴离子形成强的氢键键合能力的脲及硫脲基团已广泛应用于阴离子受体的设计及合成中^[4, 5]。二苯脲和二苯硫脲具有两个疏水性苯环, 可与 β -环糊精形成2:1型主客体包结物。作为系列研究之一^[6], 本文运用紫外光谱, 通过摩尔比法确定了2:1的主客体包结比, 并计算了不同温度下的包结稳定常数及热力学焓变和熵变, 为进一步研究环糊精对脲及硫脲类化合物的识别作用提供了参考数据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-3400型日本岛津紫外-可见分光光度计; β -环糊精

(β -CD): 上海化学试剂采购供应站联营企业中心化工厂, 使用前经二次水重结晶2次; 二苯硫脲和二苯脲, 化学纯, 使用前经无水乙醇重结晶2次; 磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和无水乙醇均为分析纯; 实验用水均为石英二次蒸馏水; 将磷酸二氢钠和磷酸氢二钠溶于水配制成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH 7.20) 缓冲溶液作为光谱滴定的溶剂。

1.2 实验方法

将二苯硫脲用少量无水乙醇溶解再加入磷酸缓冲溶液稀释定容, 配制 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二苯硫脲20%乙醇(体积比)溶液, 同法配制 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二苯脲30%乙醇(体积比)溶液, 再配制 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ β -CD磷酸缓冲溶液, 备用。

移取1 mL二苯硫脲或二苯脲于一组10 mL比色管中, 分别加入不同体积的 β -CD溶液, 用缓冲溶液稀释至刻度, 混合均匀得一系列客体浓度恒定($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、主体(β -CD)浓度不同的溶液, 恒温放置一夜, 待达到平衡后恒温测其紫外光谱(磷酸缓冲溶液做参比)。

2 结果与讨论

2.1 由Hildebrand-Benesi方程确定二苯硫脲、二苯脲与 β -CD的包结比

二苯硫脲和二苯脲均含有两个苯环, 理论推测可与具有疏水性空腔的 β -CD形成主客体比为2:1的“头对头”包结物^[7, 8], 根据1:1型H-B方程^[9]

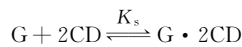
$$\frac{[G]_0}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon \cdot K_s} \cdot \frac{1}{[CD]_0} + \frac{1}{\Delta \epsilon} \quad (1)$$

收稿日期: 2005-02-16, 修订日期: 2005-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(20371040)和甘肃省中青年基金(031-A21-004)资助

作者简介: 张有明, 1963年生, 西北师范大学化学化工学院教授 * 通讯联系人

式中 K_s 为包结稳定常数, $[G]_0$, $[CD]_0$ 分别为客体(G)与主体(CD)的起始浓度, $\Delta\epsilon$ 表示客体包结前后摩尔吸光系数差, 可以导出两个 β -CD 分子与一分子二苯脲或二苯硫脲包结时的 2:1 型 H-B 方程^[10]



$$K_s = \frac{[G \cdot 2CD]}{[G][CD]^2}$$

$$[G]_0 = [G] + [G \cdot 2CD] = [G](1 + K_s[CD]_0^2)$$

由于

$$[CD]_0 \gg [G]_0, [G] = \frac{[G]_0}{1 + K_s[CD]_0^2}$$

$$\Delta A = A - A_0 = \epsilon_0[G]l + \epsilon_1[G \cdot 2CD]l - \epsilon_0[G]_0l =$$

$$\epsilon_0([G]_0 - [G \cdot 2CD])l + \epsilon_1[G \cdot 2CD]l - \epsilon_0[G]_0l =$$

$$(\epsilon_1 - \epsilon_0)[G \cdot 2CD]l = \Delta\epsilon[G \cdot 2CD]l =$$

$$\Delta\epsilon K_s [CD]_0^2 \frac{[G]_0}{1 + K_s[CD]_0^2}$$

ϵ_0 和 ϵ_1 分别为客体(G)和超分子包结物($G \cdot 2CD$)的摩尔吸光系数。

$$\frac{[G]_0}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta\epsilon K_s} \frac{1}{[CD]_0^2} + \frac{1}{\Delta\epsilon} \quad (2)$$

二苯硫脲、二苯脲以 $[G]_0/\Delta A$ 对 $1/[CD]_0^2$ 作图均呈良好的线性关系(见图 1), 说明二苯硫脲、二苯脲与 β -CD 均形成主客体为 2:1 的超分子包结物。

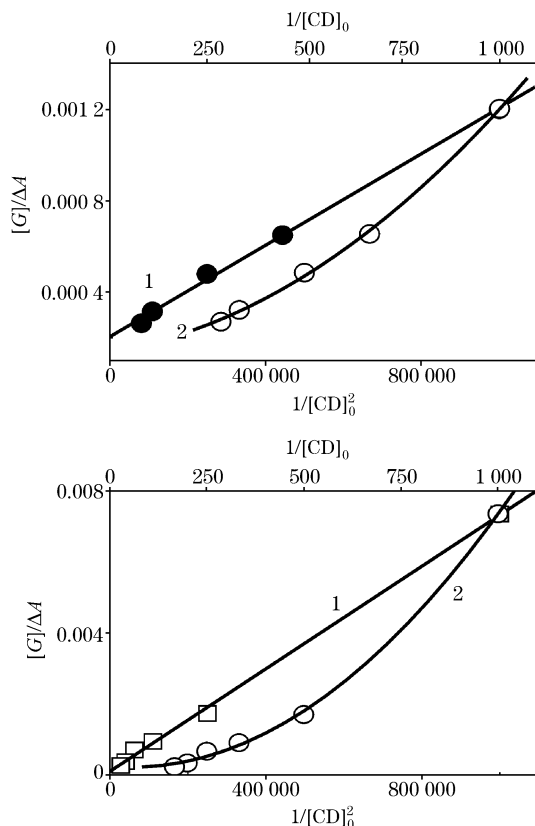


Fig. 1 Relationship between absorbance change of (a) diphenyl thiourea and (b) diphenyl urea and the concentrations of β -CD

1: $1/[CD]_0^2$; 2: $1/[CD]_0$

2.2 摩尔比法确定二苯硫脲与 β -CD 的包结比

当主客体分子间进行包结配位时, 由于 CD 空腔高电子云密度诱导作用使得客体分子电子发生移动, 客体分子紫外光谱的最大吸收波长位移或吸光度规律性递变。固定光谱活性物质即客体二苯硫脲浓度不变($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 改变主体 β -CD 浓度, 在特定波长 258 nm 下测定其吸收光谱的变化, 结果见图 2。

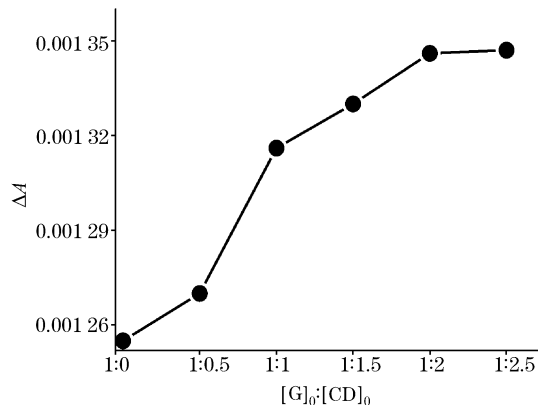


Fig. 2 The effect of various $[G]_0/[CD]_0$ (molar ratios) on UV absorption change at 258 nm

从图 2 中可以看出, 随着 β -CD/二苯硫脲摩尔浓度比改变(0:1~2.5:1), 客体吸光度值随之增强, 当摩尔比达到 2:1 时吸光度值趋于稳定, 表明二苯硫脲与 β -CD 形成稳定的包结物且主客体比为 2:1。

2.3 包结稳定常数 K_s 的测定

为了进一步讨论包结作用, 用紫外光谱滴定法测定了 2:1 型包结反应的稳定常数。

从图 3 中可以看出, 在浓度一定的二苯脲溶液中, 随着 β -CD 浓度的增加, 吸光度 A 相应增大, 测定在最大吸收波

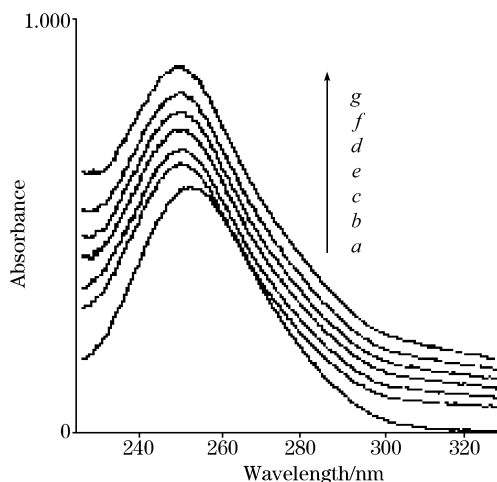


Fig. 3 Absorption spectra of diphenyl urea ($2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the absence and presence of various concentrations of β -CD

$[\beta\text{-CD}]$ a: 0.0; b: 1.0; c: 1.5;

d: 2.0; e: 2.5; f: 3.0; g: 3.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

长 246 nm 处的吸光度变化, 根据(2)式求得在不同温度下的包结稳定常数 K_s 如表 1 所示。

Table 1 The stability constant (K_s) for 2 : 1 inclusion complexation at different temperature

T/K	K_s	
	a	b
293	294 000	505 667
298	72 609	234 200
303	31 088	155 376
308	9 924	68 250

a: Diphenyl thiourea; b: Diphenyl urea

与常见的 1 : 1 型包结反应的稳定常数相比^[11], 二苯硫脲及二苯脲与 β -CD 的包结稳定常数均大出 2~3 个数量级, 可能是由于 2 : 1 型的包结物中两个相邻 β -CD 疏水性空腔的协同效应^[12], 使得 β -CD 对客体分子的作用力增强, 形成了更加稳定的超分子包结物。

在相同条件下, 二苯脲与 β -CD 的包结作用较二苯硫脲更强, 说明二苯脲分子中羰基氧原子与 β -CD 分子外侧的羟基氢原子之间形成了氢键作用。

2.4 包结过程的热力学焓变和熵变

$$\text{已知 } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\text{且 } \Delta G = -RT \ln K_s$$

$$\text{得 } \ln K_s = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

实验得到在 20, 25, 30 及 35 °C 下的稳定常数 K_s , 根据(3)式, 由稳定常数的对数值对温度的倒数作图, 即可给出

反应的焓变(斜率)和熵变(截距), 见图 4。

表 2 表明, 对于二苯硫脲、二苯脲这两种苯的衍生物, 包结过程的焓变和熵变均为负值, 说明包结过程是放热的且伴有熵减小。负焓变源于主客体间的范德华力和偶极-偶极相互作用力, 而空腔对客体分子自由度的限制是负熵变的起因, 这与 1 : 1 型 β -CD 与苯衍生物的包结热力学性质一致^[13]。

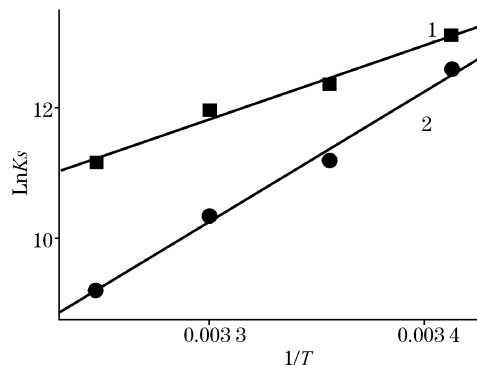


Fig. 4 Plot of ($\ln K_s$) vs. ($1/T$) for the calculation value of enthalpy changes(ΔH) and entropy changes(ΔS) for the inclusion process

1: Diphenyl thiourea; 2: Diphenyl urea

Table 2 The enthalpy changes(ΔH) and entropy changes(ΔS) for the inclusion process

	$\Delta H(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	-164.203	-456.6
2	-99.325	-230.1

1: Diphenyl thiourea; 2: Diphenyl urea

参 考 文 献

- [1] LIU Lei, GUO Qing-xiang. J. Incl. Phenom. , 2002, 42: 1.
- [2] ZHANG You-ming, PENG Xiao-xia, WEI Tai-bao, et al(张有明, 彭小霞, 魏太保, 等). Inorg. Chem. (无机化学学报), 2002, 18: 773.
- [3] Yamauchi A, Hayashita T, Kato A, et al. Anal. Chem. , 2000, 72: 5841.
- [4] Michelle D P, Paul D B. Polyhedron, 2003, 22: 649.
- [5] ZENG Zhen-ya, HE Yong-bing, WEI Lan-hua, et al. Can. J. Chem. , 2004, 82: 454.
- [6] ZHANG You-ming, SHEN Bao-jian, TONG Lin-hui. Chin. Chem. Lett. , 1996, 7(8): 763.
- [7] SONG Le-xin, MENG Qing-jing, YOU Xiao-zeng(宋乐新, 孟庆金, 游效曾). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1995, 53: 916.
- [8] ZHANG You-ming, WEI Tai-bao, PENG Xiao-xia, et al(张有明, 魏太保, 彭小霞, 等). Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1998, 14: 485.
- [9] TONG Lin-hui(童林荟). Cyclodextrin Chemistry-Foundation and Application(环糊精化学—基础与应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001. 135.
- [10] FENG Guang-zhu, LU Kui, LI He-ping(冯光柱, 卢奎, 李和平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1099.
- [11] LIU Yu, YOU Chang-cheng, ZHANG Heng-yi(刘育, 尤长城, 张衡益). Supramolecular Chemistry-Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Receptors(超分子化学—合成受体的分子识别与组装). Tianjin: Nankai University Press(天津: 南开大学出版社), 2001. 528.
- [12] LI Li, LIANG Peng, LIU Yu. Chinese Chemical Letter, 2003, 14(1): 9.
- [13] Bertrand G L, Faulkner J R, Han S M, et al. J. Phys. Chem. , 1989, 93: 6863.

UV Spectroscopic Characterization of the Inclusion Interaction of β -Cyclodextrin and Sym-Diphenyl-Thiourea and Sym-Diphenyl-Urea

YAO Hong, WEI Tai-bao, XU Wei-xia, ZHANG You-ming*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Gansu Key Laboratory of Polymer Materials, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

Abstract The inclusion interaction of β -cyclodextrin and sym-diphenyl-thiourea and sym-diphenyl-urea was studied by UV spectra. The stoichiometry ratio for the formation of the inclusion complexes was determined by Hildebrand-Benesi equation linear analysis and molar ratio method. The standard molar Gibbs energies, enthalpies, and entropies were derived for the inclusion process by K_s at different temperatures. The result showed that the host:guest ratio of inclusion complex between the two diphenyl compounds and β -CD is 2 : 1, the stability constant(K_s) of 2 : 1 inclusion complexes was higher than that of 1 : 1 inclusion complexes due to cooperative binding in the close two hydrophobic cyclodextrin cavities, and the association of the guest molecule with β -CD was favored by enthalpy changes, proving that the Van der Waals interaction and the dipole-dipole interaction were main binding forces of cyclodextrin inclusion complex.

Keywords β -cyclodextrin; Sym-diphenyl-thiourea; Sym-diphenyl-urea; UV spectrum

(Received Feb. 16, 2005; accepted Jun. 8, 2005)

* Corresponding author