

阴离子表面活性剂和 β -环糊精包结作用*

吾满江·艾力 陈文海 陈 炜

(中国科学院新疆化学研究所, 乌鲁木齐 830011)

薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

关键词: β -环糊精, 阴离子表面活性剂, 包结物, 微量热法, 热力学参数

学科代码: B030501

环糊精由于其特殊结构可与众多物质(客体分子)形成包结物, 这种包结物在化学理论研究、化工工业、农业及医药等领域有广阔的应用前景^[1,2], 因而受到人们极大的关注. 人们用电导法、核磁技术、表面张力法等研究了环糊精与阴离子表面活性剂的相互作用, 但这些方法得出的结果很不一致^[3-11]. 与前述方法相比, 微量热法具有精确度高和用途广的特点^[12-14]. 表面活性剂($C_nH_{2n+1}SO_3Na$, $n = 5, 8, 10, 12, 14$)和 β -环状糊精包结作用的微量热法研究至今尚未见报导. 本文用微量热法研究了表面活性剂与 β -CD(β -环糊精)的相互作用, 得到了体系的稳定常数和热力学参数.

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

Model-4200(CSC, USA)恒温滴定量热计, 用微机进行数据采集和数据处理. 真空泵(Cole-Parmer Inc., CA, USA). β -CD 为 Aldrich 试剂. 阴离子表面活性剂($C_nH_{2n+1}SO_3Na$, $n = 8, 10, 12, 14$)为本实验室合成^[15], $C_5H_{11}SO_3Na$ 为 Fluka 试剂.

1.2 实验步骤

β -CD 使用前在真空烘箱中烘干 24h, 用二次蒸馏水配制约 $1.2\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液和约 $0.1\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表面活性剂, 所用溶液于真空泵中脱气 5 min, 以防在滴定过程中产生气泡. 然后将表面活性剂溶液 0.75 mL 放入体积为 1.25 mL 的样品池中, 将 β -CD 溶液置于 250 μL 的注射器中, 实验在 25 $^\circ\text{C}$ 下进行. 滴定时自动加入 25 等分 β -CD 溶液于样品池中(每次 10 μL), 同样将二次蒸馏水置于样品池中, 测定 β -CD 稀释时的滴定信号 dQ/dt (单位时间热量变化值). 用 CSC 公司的 Dataworks 和 Bindworks 软件处理所得数据^[12-14].

1.3 理论方法

如主客体分子以 1:1 结合($CD + S = CD \cdot S$), $[S]$ 和 $[CD \cdot S]$ 分别是客体和包结物的平衡浓度, $[CD]_0$ 和 $[S]_0$ 分别是主体和客体的总浓度, 稳定常数 K_a 可表示为^[3-11]

1999-01-11 收到初稿, 1999-04-13 收到修改稿. 联系人: 吾满江·艾力 *中国科学院西部之光资助项目

$$K_{\alpha} = \frac{\theta}{[1 - \theta][S]_0}, \quad \theta = -\frac{[CD \cdot S]}{[CD]_0} \quad (1)$$

包结物浓度的变化和相应的热量变化的关系可表示为

$$Q = \theta [CD]_0 \Delta H^{\ominus} V_0 \quad (2)$$

式中 ΔH^{\ominus} 为焓变值, V_0 为样品池的体积, 则,

$$Q = \frac{[CD]_0 \Delta H^{\ominus} V_0}{2} \left[1 + \frac{[S]_0}{[CD]_0} + \frac{1}{K_{\alpha} [CD]_0} \left(\left(1 + \frac{[S]_0}{[CD]_0} + \frac{1}{K_{\alpha} [CD]_0} \right)^2 - \frac{4[S]_0}{[CD]_0} \right)^{1/2} \right] \quad (3)$$

第 $i-1$ 次和第 i 次的热量差值 $\Delta Q(i)$ 为

$$\Delta Q(i) = Q(i) + \frac{dV_i}{V_0} \left[\frac{Q(i) + Q(i-1)}{2} \right] - Q(i-1) \quad (4)$$

式中 dV_i 为两次连续滴定溶液体积的变化, 即每次的进样量 ($10\mu\text{L}$), 右边第二项为校正项. 由 (3) 和 (4) 式根据 Marquardt 方法可求得 K_{α} 和 ΔH^{\ominus} 值^[12-14].

2 结果与讨论

β -CD 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ 形成包结物的量热滴定曲线如图 1 所示. 用 Bindworks 软件进行数

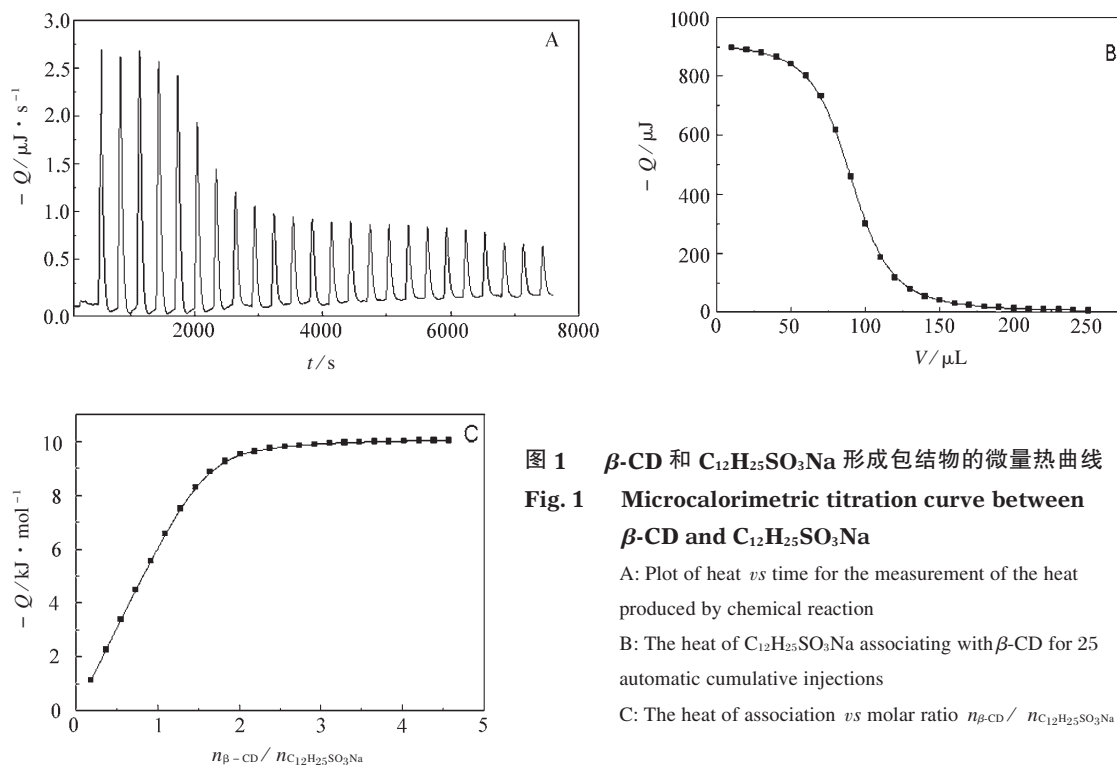


图 1 β -CD 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ 形成包结物的微量热曲线
Fig. 1 Microcalorimetric titration curve between β -CD and $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$

A: Plot of heat vs time for the measurement of the heat produced by chemical reaction

B: The heat of $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ associating with β -CD for 25 automatic cumulative injections

C: The heat of association vs molar ratio $n_{\beta\text{-CD}}/n_{\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}}$

学处理的结果列于表 1 (包括其它四个体系, 略). Bindworks 软件同时能提供包结物配比的信息^[12-14], 结果表明这些表面活性剂与 β -CD 均形成 1:1 的包结物, 这一结果与文献值一致^[10, 11]. 对所有体系焓 (ΔH^{\ominus}) 均为负值, 而熵 (ΔS^{\ominus}) 均为正值, 形成包结物的过程是焓和熵均有利的过程. $-\Delta G^{\ominus}$ 与表面活性剂链长的碳原子数 (n) 呈线性关系 (见图 2). β -CD 与表面活性剂的包结作用有三种相互作用, 即疏水作用, 范德华力和氢键^[14]. 从体系较大的负焓变和正的熵变可知, 疏水作用是形成包结物最重要作用力^[16], 而且疏水作用随阴离子表面活性剂链长

的增加而变强。但由于表面活性剂分子进入 β -CD 疏水的空腔中, 表面活性剂分子和 β -CD 亦会有范德华力和氢键的作用力, 这些作用力会引起负焓变和负熵变^[17]。这些作用力亦会使在 β -CD 空腔中的表面活性剂活动的自由度变小而使熵变小^[17], 同时随表面活性剂的链长的增加, 以上作用力会变得更强大, 引起更大负焓变和负熵变, 部分抵消了由于疏水作用引起的正的熵变。因此, 形成包结物的过程中, $-\Delta H^\ominus$ 值随阴离子表面活性剂链长的增加而增加, 而 ΔS^\ominus 随阴离子表面活性剂链长的增加而减少, 体系的 $-\Delta G^\ominus$ 随表面活性剂的链长的增加而增加, 包结物稳定常数亦随表面活性剂的链长的增加而增加。C₁₄H₂₉SO₃Na/ β -CD 体系的焓变和熵变与前四个体系相比较有突变(见表 1), 这是由于烷基链长较长和体积较大的 C₁₄H₂₉SO₃Na 在 β -CD 空腔中发生绕曲^[16-18], 而且将 β -CD 空腔中的更多的高能水分子取代^[17]。另外, 链较长和体积较大 C₁₄H₂₉SO₃Na 分子进入 β -CD 空腔中亦会使 β -CD 分子的结构发生变化^[14, 17], 这些因素均会不同程度地带来负焓变和负熵变, 因此会发生以上的突变。

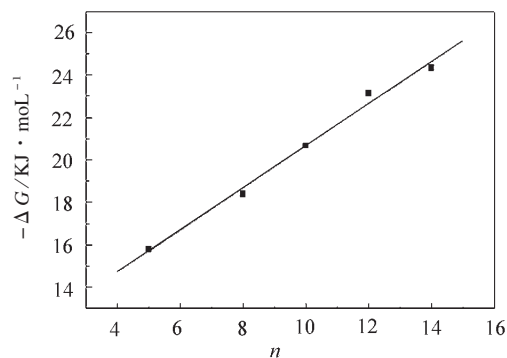


图 2 包结物形成标准自由能 ($-\Delta G^\ominus$) 与表面活性剂链的碳原子数 (n) 的关系

Fig. 2 Relationship between $-\Delta G^\ominus$ and the number (n) of carbon atoms in the hydrocarbon tail of the surfactants

表 1 阴离子表面活性剂与 β -CD 形成包结物的热力学参数

Table 1 Values of thermodynamic parameters for the association of anionic surfactants with β -CD at $T = 298.15 \text{ K}$

Surfactants	K_a $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔH^\ominus $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔG^\ominus $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔS^\ominus $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C ₅ H ₁₁ SO ₃ Na	584.32	-1.28	-15.79	48.67
C ₈ H ₁₇ SO ₃ Na	1676.56, 12600 ^a , 2320 ^b ,	-4.33	-18.40	47.19
C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	4153.26	-7.11	-20.65	45.42
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	11311.43 15100 ^a , 4100 ^b ,	-10.04	-23.14	43.94
C ₁₄ H ₂₉ SO ₃ Na	18342.67	-23.34	-24.33	3.34

^aDetermined using surface tension method, reference^[10]; ^bDetermined using NMR method, reference^[11]

表面张力法, NMR 法和量热法得到的稳定常数值很不一致(见表 1)。用表面张力法和 NMR 法测定表面活性剂/ β -CD 体系的稳定常数时, 表面活性剂浓度变化较大, 有时已接近或超过表面活性剂的临界胶束浓度, 而用量热法时表面活性剂浓度远低于其临界胶束浓度^[10, 11, 19]。表面活性剂形成胶束必将影响测定的可靠性和准确性, 而且表面张力法和 NMR 法较为费时和繁琐。量热法研究表面活性剂/ β -CD 体系不但可得到稳定常数, 而且得到体系包结过程的焓变和熵变, 对认识包结过程的热力学性质有重要的意义。

致谢： 感谢北京大学物理化学研究所溶液研究室提供条件和大力协助

参 考 文 献

- 1 Bender M L, Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry, Berlin: Springer-Verlag, 1987
- 2 Cramer E, Saenger W, Spatz H C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**: 14
- 3 Okubo T, Kitano H, Ise N. *J. Phys. Chem.*, **1976**, **80**: 2261
- 4 Palepu R, Reinsborough V C. *Can. J. Chem.*, **1988**, **66**: 325
- 5 Park J W, Song H J. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 6454
- 6 Georgos J, Desmetre S. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1987**, **118**: 192
- 7 Junquera E, Tardajos G, Aicart E. *Langmuir*, **1993**, **9**: 1213
- 8 Sasaki K J, Christian S D, Turker E E. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1990**, **134**: 412
- 9 Guo Q X, Li Z Z, Ren T, et al. *J. Inc. Phenom.*, **1994**, **17**: 149
- 10 Lu R H, Hao J C, Wang H, Tong L H. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1997**, **192**: 37
- 11 Lu R H, Hao J C, Wang H, Tong L H. *J. Inc. Phenom.*, **1997**, **28**: 213
- 12 Wiseman T, Williston S, Brandts J F, Lin L N. *Anal. Biochem.*, **1989**, **179**: 131
- 13 Freire E, Mayorga O, Straume M. *Anal. Chem.*, **1990**, **62**: 950
- 14 Cromwell W C, Bystrom K, Eftink M R. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 326
- 15 Jerchel D, Becher H, Varahamutri M K. *Z. Naturforsch. Teil.*, **1965**, **11**: 681
- 16 Rekharsky M V, Mayhew M P, Goldberg R N. *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, **101**: 87
- 17 Bastors M, Briggner L E, Shehatta I, Wadso I. *J. Chem. Thermodynam.*, **1990**, **22**: 1181
- 18 Tanford C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes.*, New York: Wiley, 1980, 51p
- 19 Zhao Guoxi. *Physical Chemistry of Surfactants.* Beijing: Perking University Press, 1984, 165p;
赵国玺. 表面活性剂物理化学, 北京: 北京大学出版社, 1984. 165p

The Association of Anionic Surfactants with β -cyclodextrin *

Wumanjiang Eli Chen Wenhai Chen Wei Xue Qunji¹

(Xinjiang Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011; ¹Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The association of a series of anionic surfactants ($C_nH_{2n+1}SO_3Na$, $n = 5, 8, 10, 12, 14$) with β -cyclodextrin was studied by means of the isothermal titration calorimeter(ITC) at 298.15 K. For these type of inclusion complexes, the results agreed well with a 1: 1 association model. Apparent values for the association constants, and changes in the standard molar Gibbs energies, enthalpies, entropies, were derived for the association process. The results indicated that the association of surfactants with β -cyclodextrin are favorable by both enthalpy and entropy changes. The results also indicated that $-\Delta G^\ominus$ increase steadily with an increasing of alkyl chain length of the surfactants. The results also demonstrated that the longer chain tail of surfactant, the greater the association constant with β -cyclodextrin.

Keywords: β -cyclodextrin, Anionic surfactants, Inclusion complexes,
Isothermal titration calorimeter, Thermodynamic parameters

Received 1999-01-11, revised 1999-04-13, Correspondent: Wumanjiang Eli. * The project supported by the western light of Chinese Academy of Sciences