

超分子中主体热分解行为的多样性分析——残存态环糊精的热分解

徐 鹏 宋乐新*

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 指出了只有在主-客体超分子化学中才能出现的主体热分解行为多样性现象, 提出了所谓的残存态主体(survived host)的概念. 残存态主体意指主-客体超分子失去客体后的产物, 它是由分子间弱相互作用所引起的主-客体包合现象的有力佐证. 以残存态环糊精(survived CD)为着眼点, 仔细比较了游离态 CD、CD 包合物即包结态 CD 与残存态 CD 的热分解行为差异性, 据此指出了有关文献在进行包结态 CD 热分解动力学计算时, 将残存态 CD 当成包结态 CD 来处理的一个概念错误.

关键词: 环糊精; 超分子; 包合物; 动力学; 热分解

中图分类号: O643

Analysis of Thermal Decomposition Behavior Diversity of Host in a Supermolecule——Thermal Decomposition of Survived Cyclodextrin

XU Peng SONG Le-Xin*

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: The diversity of thermal decomposition behavior of host in a host-guest supermolecule was described in detail. The concept of a survived host was given. A survived host means the product of a host-guest supermolecule losing its guest after heated. It served as a powerful evidence for the weak intermolecular interaction between host and guest in inclusion phenomenon. Focused on survived cyclodextrin (survived CD), the present work carefully compared the differences of thermal decomposition behavior among free CD, complexed CD, and survived CD, and pointed out an important conceptual error which had occurred in some papers due to a lack of appreciation of the relationship between survived CD and complexed CD.

Key Words: Cyclodextrin; Supermolecule; Inclusion complex; Kinetics; Thermal decomposition

超分子是由两个或两个以上的分子或离子通过非共价键相互作用而形成的具有某种特定结构、功能和性质的分子聚集体^[1]. 在主-客体化学中, 主体和客体在一定条件下由分子间相互识别、作用, 通过自组装形成超分子^[2]. 环糊精(cyclodextrin, CD), 是一类由若干 D-型吡喃葡萄糖单元首尾相连形成的大环主体, 是继冠醚之后的第二代代表性的主体之一^[3]. 利用 CD 独特的外亲水、内疏水的空腔来接纳客体分子、离子, 制成 CD 超分子包合物, 不仅可以有效地改善客体分子的水溶性, 而且能显著地提高

客体分子对热的稳定性^[4,5]. 因此, CD 广泛应用于食品、药物、香料和农业等领域^[6].

近年来, 纳米超分子化学已成为一个新的研究热点, CD 易于形成包合物的特性开始被应用于纳米金属氧化物的制备. 例如, 当 $Zn(CH_3COO)_2$ 用 β -CD 处理后, 经过高温烧结得到的 ZnO 纳米粒子在形貌、维度和粒径分布上都因为 β -CD 的作用, 而与单独的醋酸锌高温烧结产物相比有着显著的改性^[7,8]. 然而, 鉴于 CD 的结构特性, 有关无机分子、离子包括金属配合物的 CD 组装物的报道, 总体来看

Received: November 14, 2007; Revised: December 25, 2007; Published on Web: February 27, 2008.

*Corresponding author. Email: solexin@ustc.edu.cn; Tel: +86551-3601804

仍然较少. 相比而言, 无论在溶液中还是在固态, 各类有机客体的 CD 包合物研究均已被广泛开展^[4-6,9].

有机客体-CD 包合物即包结态 CD (complexed CD) 受热释出客体以后, 剩下的 CD 残留物即残存态 CD (survived CD), 其理化性质如热重(TG)曲线轮廓、热分解动力学与未曾包合客体的游离态 CD (free CD) 相比有何不同? 残存态 CD 的热分解过程是否会受它曾经包结的客体分子的影响? 有关这些问题均未见文献报道. 研究发现, 游离态、包结态和残存态 CD 的热分解行为存在重要的差异, 图 1 揭示了它们受热后的形态演变. 值得指出的是, 为了便于比较, 本文将 CD-客体包合物统称为包结态 CD.

众所周知, 无论单晶态还是粉末状态的游离态 CD 均或多或少包含有若干水分子^[10,11], 这些水分子一部分驻留于 CD 腔内成为包合水, 另一部分则充塞于 CD 晶格的间隙成为晶格水.

由图 1 可见, 游离态 CD 和有机客体通过相互作用形成水合的包结态 CD. 与游离态 CD 相类似, 包结态 CD 也常含有几个水分子. 受热 (通常在 393 K 以下) 失去水分子可得到无水的包结态 CD. 继续受热 (通常在 573 K 以下), 客体失去后得到残存态 CD, 伴随进一步地升温, 残存态 CD 将发生熔融分解, 直至碳化、灰化. 值得一提的是, 若将残存态 CD 置于室温下的空气中, 则其吸水后是否将转化为具有相同堆积结构的游离态 CD, 是一个有趣的课题.

由上述分析可见, 游离态、包结态和残存态 CD 之间, 在特定条件下可以依次转化. 为了评估它们的热谱学行为所具有的多样性和热分解动力学所表现的差异性, 本文首先比较了几种形态 CD 的 TG 曲线轮廓, 进而考察了不同加热速率对残存态 CD 热分解的影响, 最后讨论了游离态与残存态 CD 的热分解动力学.

1 游离态、包结态和残存态 CD 的 TG 曲线轮廓比较

热稳定性是衡量一种超分子包合物能否获得实际应用的一个很重要的评估参数. 鉴于在 CD 超分子化学中, 主体和客体的缔合是建立在非共价键的基础之上, 由此导致包结态 CD 的热分解行为不同于简单离子、共价和配位化合物, 而具有其自身的特点^[12]. 具体表现在受热过程中, 首先是客体的相转移或者说客体优先从包合物中脱离, 由于主、客体是以弱的分子间相互作用结合的, 故客体的解脱过程不

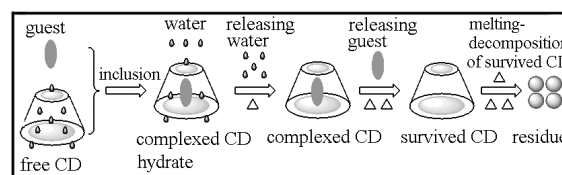


图 1 游离态、包结态和残存态 CD 的演变示意图

Fig.1 A schematic drawing depicting the structural transform among free, complexed, and survived CD

涉及任何形式的价键断裂. 游离态和包结态 CD 的热分解过程分别参见图 2 和图 3.

热分析实验如 TG 分析、差示扫描量热分析 (DSC), 常常被用来检定样品在受热过程中质量、热量伴随温度变化而改变的情况^[13-16].

前已述及, 对游离态 CD 而言, 水分子以包合水和晶格水的形式, 存在于 CD 的单晶体或微晶结构中. 它们在受热以后很容易释放出来 (见图 2). 而在包结态 CD 中, 与 CD 存在相互作用的非水有机客体分子, 通常会在稍高温度下, 挣脱 CD 的束缚而释放出来 (见图 3). 当客体完全释出后, 包结态 CD 消亡, 残存态 CD 形成.

图 2 是游离态 β -CD 即 β -CD 水合物在 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的 TG 曲线. 由图可见, 在游离态 β -CD 中, 水分子可以看成是一种特殊的客体分子, 受热后水分子会先后从 β -CD 的晶格和内腔中释放出来, TG 曲线在 373 K 左右有一个失重台阶 a 对应于水分子的丧失, 直至温度升高到 β -CD 熔融分解前整个体系不再有重量的减少, 图中可见一个长温区的平台 b. 随后 β -CD 在 c 区急速分解, 进入 d 区后样品缓慢地因碳化而失重.

Li 及其合作者^[17]在用 TG 和 DSC 研究 β -CD 和

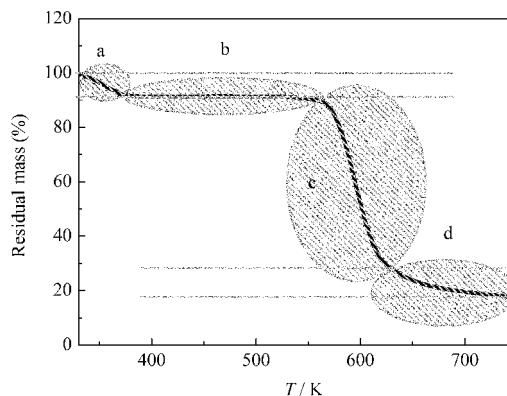


图 2 游离态 β -CD 在 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of free β -CD at the heating rate of $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

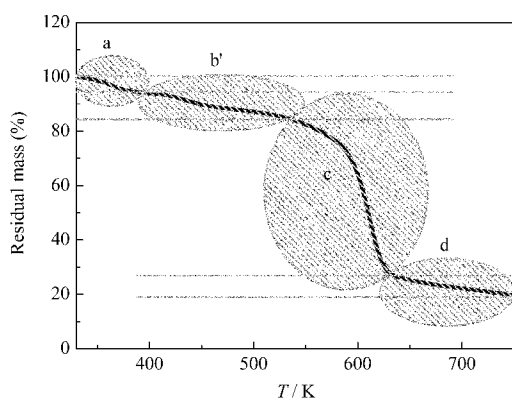


图3 2-甲氧基苯酚/ β -CD 在 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的 TG 曲线^[18]

Fig.3 TG curves of 2-methoxyphenol/ β -CD at the heating rate of $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[18]

肉桂醛包合物的稳定性时,观察到包结态 β -CD 在 473–583 K 之间分解,在 TG 上表现出一个明显的台阶,然后从 553 K 开始出现一个大的失重阶段。

图 3 展示了 2-甲氧基苯酚/ β -CD 在 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的 TG 曲线^[18]。由图 3 可见,CD 包结 2-甲氧基苯酚后,台阶 b' 与图 2 中台阶 b 的变化趋势明显不同,台阶 b 几乎没有任何的重量丧失,但台阶 b' 对应于 2-甲氧基苯酚从包合物中的解离。由元素分析结果可知,对于计量比为 1:1 型包合物(2-甲氧基苯酚/ β -CD),这个阶段刚好对应于该包合物分子中一个客体分子的释去^[18]。此外,尽管图 2 与图 3 中的 a、c 和 d 三个阶段的形态有些相似,但彼此对应的温度区间却不尽相同。

残存态 CD 的热分解过程对应于 TG 图上一个

快速失重的台阶 c。但是不同包合物体系中这个台阶所跨越的范围和斜率各有所异。有机客体的沸点一般都低于 CD 的熔融分解温度,故样品的受热过程反映在 TG 曲线上,就是先后进行的客体释放和主体 CD 热分解引起的失重台阶^[19],与此相对应的在 DSC 曲线上,则表现为两个不同强度的吸热峰^[20]。表 1 列举了一些主-客体体系中残存态 CD 在不同测试方法下所获得的分解温度(T)和相应的加热速率(v)。其中 TG 表示开始分解的温度,DSC,TGA 和 DTA 均是表示吸热峰的峰顶温度。游离态 α - β -和 γ -CD 水合物分解时吸热峰顶的温度作为对比也列于表 1。

根据表 1 中的结果不难看出,游离态与残存态 CD 的分解吸热峰顶温度随客体和升温速率的不同而有所不同。CD 和客体形成超分子以后影响了 CD 自身的起始分解温度。虽然包合前后,CD 分子的组成不会发生改变,但是客体分子的介入会对 CD 的排列结构或堆积形态产生影响^[10,11]。研究发现,若客体和 CD 的起始分解温度有一定程度的提高,则可以推测客体和 CD 间的缔合作用强于 CD-CD 分子间相互作用。与此相反,若客体和 CD 间的缔合作用弱于 CD-CD 分子间相互作用,那么可以推测 CD 的分解温度应有所降低。

表 1 的数据还表明,随着升温速率的改变,残存态 β -CD 的热分解温度也会有一定程度的变化。鉴于 CD 常常被用来稳定客体分子,因此,研究升温速率对残存态 CD 热分解的影响很有必要。

表 1 主-客体体系中残存态 CD 的起始热分解温度

Table 1 Decomposition temperature points of Survived CD in some host-guest systems

Host	Guest	T/K	$v/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	Ref.	Host	Guest	T/K	$v/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	Ref.
α -CD	water	613, DSC	—	[21]	β -CD	diclofenac sodium	592, DSC	—	[29]
α -CD	methyl mercury	613, DSC	—	[21]	β -CD	4-(4-nitrophenylazo)-1-naphthol	585, DTA	5	[30]
α -CD	cetylpyridinium chloride	557, TG	10	[22]	β -CD	genistein	594, TGA	2	[23]
β -CD	water	598, TG	10	[22]	β -CD	cyhalothrin	579, DTG	—	[24]
β -CD	water	613, TGA	2	[23]	β -CD	daidzein	596, DSC	10	[31]
β -CD	water	578, DTG	—	[24]	β -CD	cinnamonoil	573, DSC	10	[32]
β -CD	water	583, DSC	10	[25]	β -CD	phenylalanine	591, DTA	2	[33]
β -CD	allyl isothiocyanate	600, TGA	10	[23]	β -CD	phenylalanine	597, DTA	3	[33]
β -CD	diphenyl	592, DTA	10	[26]	β -CD	phenylalanine	606, DTA	5	[33]
β -CD	<i>p</i> -hydroxydiphenyl	598, DTA	10	[26]	β -CD	phenylalanine	613, DTA	8	[33]
β -CD	2,2'-dihydroxydiphenyl	603, DTA	10	[26]	β -CD	phenylalanine	618, DTA	10	[33]
β -CD	4,4'-dihydroxydiphenyl	611, DTA	10	[26]	γ -CD	water	533, TG	5	[34]
β -CD	vanillin	590, DTA	10	[27,28]	γ -CD	clotrimazole	563, DTG	5	[34]

T : decomposition temperature points; v : heating rate; DTA: differential thermal analysis; DSC: differential scanning calorimetry;

TGA: thermogravimetric analysis

2 加热速率对残存态 CD 热分解的影响

对一个超分子而言,其 TG 曲线的形状主要由主、客体的本性决定,其次也和实验条件,如样品的形状、用量,升温速率的快慢等因素有关.但是对于一个特定的 CD-客体包含体系,当样品的形态、每次测试的样品用量以及仪器条件等外在因素基本相同时,升温速率的改变便是影响 TG 曲线轮廓的最重要因素.因升温速率的变化而导致同一个样品的 TG 曲线出现差异性,将能真正反映样品内在的受热行为.

鉴于 CD 的易结晶性,从水溶液中获得的游离态或包结态 CD 通常都是微晶粉末或者单晶体,加之 TG 测试用样量很少(5–10 mg),并且每次测试的用样量基本一致,这就从根本上避免了由于样品本身的状态差异而导致加热过程中产生热梯度的现象,从而使得在不同升温速率下样品所表现的受热行为的多样性更加真实、可靠.

一般说来,游离态或残存态 CD 的快速分解温度是随着升温速率的增加而逐渐升高,最明显的表现就是这些 TG 曲线在快速失重阶段,将随着升温速率的增加而向高温区间迁移.

图 4 为游离态 β -CD 在 5–25 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,处于热分解阶段的 TG 曲线.由图可见,失去水分子以后的残存态 β -CD,在急剧失重时(图中阴影部分),其热分解温度伴随着升温速率增加而依次增加.

图 5(A)是三乙胺- β -CD 体系在 10、15 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下残存态 CD 的热分解过程^[35].与游离态 β -CD 类似,其分解温度随着升温速率的增加而升高.有趣的是,同样是有机胺作为客体,例如,二

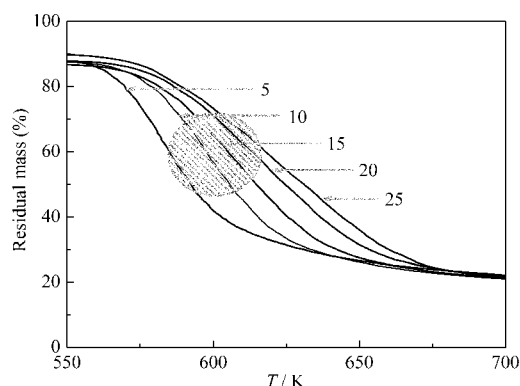


图 4 游离态 β -CD 在 5、10、15、20 和 25 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of free β -CD at the heating rates of 5, 10, 15, 20, and 25 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

乙烯三胺/ β -CD 包含体系所对应的快速分解阶段,其热分解温度却并不是随着升温速率的增加而有序增加.如图 5(B)所示,该残存态 β -CD 在 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时对应的热分解温度最高^[35].因此,就残存态 CD 的快速分解阶段而言,其热分解温度是否随着升温速率增加而依次增加,取决于包合物中客体的本性.

动力学参数的计算主要是基于 TG 提供的数据来进行的,因此,热分解反应的活化能(E_a)与指前因子(A)的计算准确性将依赖于升温速率的快慢和变速次数.对相同的热分解反应在其它条件相同时,不同的升温速率使得计算的 E_a 和 A 之间由于反应对升温速率的响应而存在着如下的普适动力学补偿关系^[36,37]:

$$\ln A = aE_a + b \quad (1)$$

式中, a 、 b 为补偿常数.在 Arrhenius 方程中, E_a 和 A 是两个与反应动力学相关的重要参数.根据分子运动理论, A 与反应物分子的碰撞频率有关, E_a 表示分

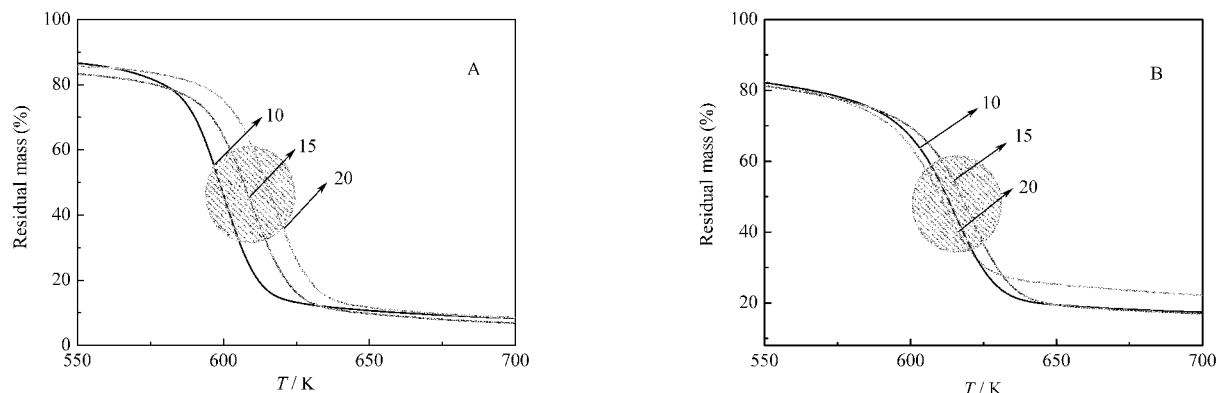


图 5 (A)三乙胺/ β -CD 和(B)二乙烯三胺/ β -CD 在 10、15 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的 TG 曲线^[35]

Fig.5 TG curves of the inclusion systems of β -CD with triethylamine (A) and diethylenetriamine (B) at the heating rates of 10, 15, and 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ^[35]

子间发生反应所需要的最低能量, E_a 的增大预示着反应速率将降低, 然而, 反应速率的变化直接和 A 呈正相关, 于是, E_a 的增大未必就引起反应速率的迅速降低.

式(1)所示的动力学补偿效应是研究超分子形成和分解反应的一个重要切入点. 对很多主-客体体系而言, 这种补偿效应揭示出, 若一个热分解反应拥有很大的 E_a , 则该反应将会产生一个相当大的 A 来部分消除 E_a 的不利影响. 例如, 在丁香油/ β -CD 的包合体系^[38]的受热过程中, 采用 Ozawa 方法, 本文计算了转化率从 30% 到 70% 阶段的活化能 E_a 和 A , 结果列于表 2.

从表 2 可以看出, 在这个主-客体体系中, 残存态 CD 的热分解过程所对应的 E_a 和 A 随着反应程度的加深, 数值逐渐减小, 相应的动力学补偿方程可写为

$$\ln A = -11.8316 + 0.2676E_a \quad (2)$$

3 游离态 CD 的热分解动力学研究

游离态 CD 的热分解可分为失水和自身分解两步. 尽管可以把水看作一种特殊的客体, 但是其分子体积相对于 CD 的内腔尺寸而言要小很多, 水分子的数量多寡应该不至于影响 CD 分子的堆积方式.

李晓桃等^[39]在研究游离态 β -CD 的热稳定性时发现, TG 曲线在 538 K 时开始出现转折, 其后迅速形成一个大的失重台阶, 同时, 在该样品的 DSC 曲线上, 于 538–643 K 之间, 出现一个较大的吸热峰, 显而易见, 它归因于 β -CD 的熔融分解所致. 通过采用机理函数, 在等温和线性升温热重条件下, 对数据进行处理, 他们判断其是受三维扩散控制的热分解过程, E_a 为 $168.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 为 $1.125 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$.

据我们所知, 关于游离态 α -CD 和 γ -CD 的热分解动力学研究尚未见相关报道.

表 2 丁香油/ β -CD 包合体系对应于样品转化率(CR)从 30% 到 70% 阶段时的 E_a 和 A

Table 2 Calculated values of E_a and A for the inclusion system of β -CD with clove oil corresponding to the conversion rate (CR) from 30% to 70%

CR(%)	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A/min^{-1}
30	143.2	8.21×10^9
40	137.8	1.77×10^9
50	134.7	6.09×10^8
60	131.2	1.86×10^8
70	125.1	2.96×10^7

4 残存态 CD 与包结态 CD 的概念辨析

目前, 不少学者在报道 CD 与有机客体形成的包合物的热分解研究方面, 普遍存在着一个概念含糊的问题, 即把残存态 CD 当作包结态 CD 来处理^[40–45]. 众所周知, 只有当 CD 和有机客体以分子间相互作用成为一个分子聚集体时, 该聚集体才能被称为超分子包合物. 受热过程中有机客体吸收足够的热量, 克服了它和主体之间的各种弱相互作用, 最终离开了主体的腔体而脱包, 与此同时, 剩下的只有未分解的 CD, 即残存态 CD. 换句话说, 此时超分子包合物已经不存在了.

在有机客体-CD 超分子的 TG 曲线上, 当有机客体脱包后, 出现的是样品快速而大量的失重过程. 用气相色谱耦合时间飞行质谱(GC-TOF-MS), 采用直接进样的方法, 我们发现在丁香油/ β -CD 超分子的热分解过程中^[38], 当客体基本释放以后, 才观察到对应于残存态 β -CD 热分解的碎片峰(见图 6).

由图 6 可见, 当客体在 553.2 K 释放出来时, 主体 β -CD 碎片(1 和 2)的相对丰度为 0. 考虑到主、客体相对质量含量在包合物中相差悬殊, 当客体离子峰 G 的相对丰度降低时, 意味着 β -CD 的分解刚开始启动. 值得注意的是, 一旦 β -CD 开始分解, 其速度将很快, 碎片 1 的相对丰度很快增加到 100%. 如图 6 所示, 原来位于 626.7 K、相对丰度为 43.49% 的 G 离子峰, 在 647.1 K 时, 便迅速降低到丰度为 0. 这一急剧的变化仅仅发生在 20 K 的狭窄温度范围内,

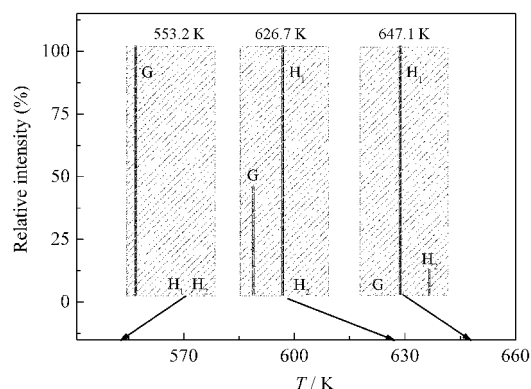


图 6 丁香油/ β -CD 超分子在较高温区(553.2–647.1 K)的热分解过程中所对应的三个特征分子离子峰的相对丰度随温度的变化^[38]

Fig.6 Relative intensity changes of three molecular ion peaks during the thermal decomposition process of clove oil/ β -CD supermolecule^[38]

G, H₁ and H₂ represent the molecular ion peaks of clove oil (m/z , 164.0841), the fragment 1 of β -CD (m/z , 60.0214) and the fragment 2 of β -CD (m/z , 163.0608), respectively.

因此,有理由认为在这个包合体系中自客体释出以后,对应于 TG 曲线上的快速失重过程只是残存态 β -CD 的热分解。

CD 包合物即包结态 CD 的热分解,理应是针对客体受热释放的过程而言,遗憾的是在一些文献中,有关包结态 CD 的热分解动力学计算方面,这些作者使用的样品转化率(CR)却在 10%到 80%的范围^[40-42],因而很不合理.例如苯丙氨酸^[43]、香兰素^[20]、肉桂醛^[44]和二十碳五烯酸^[45]等有机客体,本身分子量并不大,在其 β -CD 包合物中,它们所占的质量分数都小于 20%,再考虑到包合物中结晶水的含量,不难看出,对于动力学计算中 CR 范围无论是选择 10%到 80%还是选择 20%到 70%,都不能准确反映 CD 包合物的热分解行为.我们认为,在计算动力学参数的过程中,如果表达的是超分子包合物的热分解,则 CR 必将对一个非常狭窄的变化范围,一般不超过 20%,具体数值应该依据 TG 曲线上客体失重阶段来进行选择.

值得一提的是,采用差热分析技术(DTA)可以很好地回避上述问题. DTA 是指在相同条件下,加热样品和参比物,记录它们之间产生的温度差别的一种热分析方法.取几个升温速率下的相应于客体释放时对应的吸热峰温度,以 $\ln\beta/T_m^2$ 对 $1/T_m^2$ 作图(β 为升温速率, T_m 是 DTA 曲线上相应最强峰对应的温度),从直线的斜率可以得到包合物热分解的表现 E_a . 但遗憾的是,在相关文献中,这些作者在计算 CD 包合物热分解反应的 E_a 时,所采用的温度通常是整条 DTA 曲线的最大吸热峰所对应的温度,即在 573 K 左右^[33]. 如前所述,该温度及其吸热强度并不属于包结态 CD 的热分解过程,而应该归属于包合物释放客体以后剩下的残存态 CD 的热分解过程.

5 残存态 CD 的热分解动力学研究

本文将包合物中客体释出之后剩下的 CD 界定为“残存态 CD”,用以区别于游离态和包结态 CD. 我们感兴趣的问题是:第一,残存态 CD 和游离态 CD 在堆积结构或谱学特性上是否存在差异;第二,不同客体分子的包结或释出过程对残存态 CD 的热分解动力学是否产生不同的影响;第三,在残存态 CD 和游离态 CD 的热分解动力学及其相关参数之间是否存在明显差异?

将真空条件下得到的游离态 β -CD 和丁香油/CD 包合物样品^[38]在 553.2 K 的灼烧产物(升温速率

10 K·min⁻¹)进行 XRD 分析,结果如图 7 所示.

由图 7 可见,游离态与残存态 β -CD 在 553.2 K 的 XRD 曲线和室温下的游离态 β -CD 相差很大. 结合 GC-TOF-MS 和 TG 分析的结果不难看出,尽管在 553.2 K 下,游离态 β -CD 和残存态 β -CD 均尚未开始分解,但在室温下出现的 XRD 精细结构在高温时却基本消失了. 此外,两种形态的 β -CD 于 553.2 K 下的 XRD 谱,在衍射峰的峰型、强度和精细结构方面也存在着明显的差异. 由此来看,残存态 β -CD 和游离态 β -CD 的堆积结构存在一定的差别.

用来计算动力学参数的方法有很多^[46],根据实验条件可分为等温和非等温方法,依据采取的分析手段可分为无模型的等转变分析方法和模型匹配方法. 比如非等温无模型的 Flynn-Wall-Ozawa^[47,48]、Friedman^[49]和非等温模型匹配的 Coats-Redfern^[50]等方法. 值得指出的是,处理残存态 β -CD 的热分解动力学时,无论采用哪种方法,均应该借助 TG 曲线合理地选择样品的转化率范围. 此外,我们还发现在涉及与样品转化率有关的计算中,只有满足样品的分解温度随着升温速率增加呈现规律性变化时,才能合理地推求残存态 β -CD 的热分解反应活化能.

在处理不同包合体系中残存态 β -CD 的动力学参数时,通过计算可以发现,虽然都是名义上的残存态 β -CD,但由于之前释放出去的客体不同,即便同样用 Flynn-Wall-Ozawa 方法处理这些包合体系中残存态 β -CD 的热分解,所得到的活化能数值也明显不同. 例如,丁香油/ β -CD、三乙胺/ β -CD^[51]和苯乙醚体系的 E_a 分别为 143.7-125.6、132.0-123.2 和

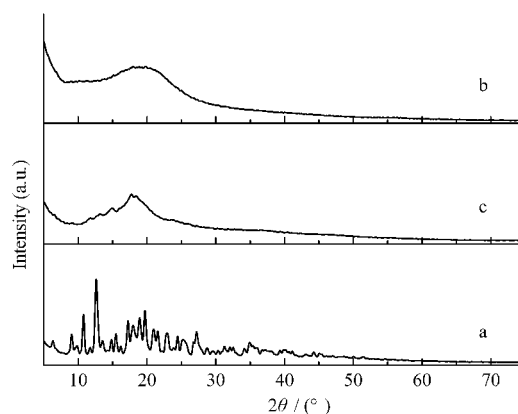


图 7 丁香油/ β -CD 超分子游离态 β -CD 和残存态 β -CD 的 XRD 曲线

Fig.7 XRD curves of free β -CD and survived β -CD of clove oil/ β -CD supermolecule

a) free β -CD (298.2 K); b) free β -CD (553.2 K); c) survived β -CD (553.2 K)

130.9–115.4 kJ·mol⁻¹.

游离态 β -CD 的热分解活化能为 168.8 kJ·mol⁻¹ [39], 明显大于上述三个包合体系的 E_a 值, 由此揭示出这些残存态 β -CD 热分解反应已经充分表现出失去的客体分子对主体 β -CD 的明显影响, 反衬出不同的客体与 CD 包结或释出时具有不同的方式. 然而, 不同客体分子的影响差异性及其影响根源, 尚需依赖更多的包合体系来进行检测和表征.

References

- Lehn, J. M. *Science*, **2002**, **295**: 2400
- Tong, L. H.; Shen, B. J. Physical methods in supramolecular chemistry study. Beijing: Science Press, 2004: 1–4 [童林荟, 申宝剑. 超分子化学研究中的物理方法. 北京: 科学出版社, 2004: 1–4]
- Szejtli, J. *J. Chem. Rev.*, **1998**, **98**: 1743
- Qu, X. K.; Sun, D. Z.; Zheng, W. Q.; Liu, M.; Wei, X. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(1): 116 [曲秀葵, 孙德志, 郑文清, 刘敏, 魏西莲. 物理化学学报, **2007**, **23**(1): 116]
- Zhang, Q. F.; Jiang, Z. T.; Li, R. *Eur. Food Res. Technol.*, **2007**, **225**: 407
- Novák, C.; Éhen, Z.; Fodor, M.; Jicsinszky, L.; Orgoványi, J. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2006**, **84**(3): 693
- Yang, Y.; Li, X. F.; Chen, J. B.; Chen, H. L.; Bao, X. M. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **373**: 22
- Yang, Y.; Chen, H. L.; Zhao, B.; Bao, X. M. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **263**: 447
- Wang, H. M.; Song, L. X. *Chem. Lett.*, **2007**, **36**: 596
- Harata, K. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**: 1803
- Saenger, W.; Jacob, J.; Gessler, K.; Steiner, T.; Hoffmann, D.; Sanbe, H.; Koizumi, K.; Smith, S. M.; Takaha, T. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**: 1787
- Logvinenko, V.; Drebuschak, V.; Pinakov, D.; Chekhova, G. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, **90**(1): 23
- Éhen, Z.; Giordano, F.; Sztatiz, J.; Jicsinszky, L.; Novák, C. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, **80**(2): 419
- Zhang, G. E.; Li, X. T.; Tian, S. J.; Li, J. H.; Wang, J. Y.; Lou, X. D.; Cheng, Q. T. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1998**, **54**(3): 947
- Giordano, F.; Novák, C.; Moyano, J. R. *Thermochim. Acta*, **2001**, **380**: 123
- Fernandes, L. P.; Éhen, Z.; Moura, T. F.; Novák, C.; Sztatiz, J. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2004**, **78**(2): 557
- Li, J. H.; Zhang, N.; Li, X. T.; Wang, J. Y. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **1997**, **28**: 95
- Song, L. X.; Wang, H. M.; Yang, Y.; Xu, P. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2007**, **80**: 2185
- Song, L. X.; Teng, C. F.; Yang, Y. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2006**, **54**(3–4): 221
- Arias-Blanco, M. J.; Moyano, J. R.; Perez-Martinez, J. I.; Gines, J. M. *J. Pharmaceut. Biomed.*, **1998**, **18**(1–2): 275
- Mattos, S. V. D.; de Oliveira, L. F. C.; Nascimento, A. A. M.; Demicheli, C. P.; Sinisterra, R. D. *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, **14**(9): 507
- Yei, D. R.; Kuo, S. W.; Fu, H. K.; Chang, F. C. *Polymer*, **2005**, **46**(3): 741
- Plackett, D.; Ghanbari-Siahkali, A.; Szente, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, **105**(5): 2850
- Cheng, S.; Du, L. Y.; Niu, M. J.; Zhu, M. C. *Food Science*, **2006**, **27**: 94 [程霜, 杜凌云, 牛梅菊, 朱明才. 食品科学, **2006**, **27**: 94]
- He, H.; Tang, Y.; Sun, C.; Wang, X. R.; Chuong, P. H. *Acta Chimica Sinica*, **2006**, **64**(2): 175 [何华, 汤瑶, 孙成, 王晓蓉, Chuong Pham-Huy. 化学学报, **2006**, **64**(2): 175]
- Song, L. X.; Meng, Q. J.; You, X. Z. *Acta Chimica Sinica*, **1995**, **53**: 916 [宋乐新, 孟庆金, 游效曾. 化学学报, **1995**, **53**: 916]
- Song, L. X.; Meng, Q. J.; You, X. Z. *Chemical Research and Application*, **1994**, **6**: 99 [宋乐新, 孟庆金, 游效曾. 化学研究与应用, **1994**, **6**: 99]
- Li, G. S.; Yong, G. P.; Yan, X. Y.; Lin, H. *Food Science*, **2002**, **23**(11): 42 [李光水, 雍国平, 闫向阳, 林辉. 食品科学, **2002**, **23**(11): 42]
- Li, G. R. *Henan Science*, **2001**, **19**(3): 243 [李国茹. 河南科学, **2001**, **19**(3): 243]
- Huang, F. H.; Lin, Z. G. *Journal of Fujian Teachers University (Natural Science)*, **1997**, **13**(2): 55 [黄风华, 林振光. 福建师范大学学报(自然科学版), **1997**, **13**(2): 55]
- Lei, Y. J.; Yu, M.; Zhao, K. *Food Science*, **2005**, **26**(10): 134 [雷英杰, 俞玫, 赵康. 食品科学, **2005**, **26**(10): 134]
- Yang, X. L.; Ha, C. Y.; Yuan, J. L. *Guangzhou Chemistry*, **1999**, (2): 18 [杨晓兰, 哈成勇, 袁金伦. 广州化学, **1999**, (2): 18]
- Liu, Y. Z.; Qiu, J. B.; Zheng, Y.; Weng, J. B. *Journal of Fujian Teachers University(Natural Science)*, **1998**, **14**(3): 55 [刘云珍, 邱建斌, 郑瑛, 翁家宝. 福建师范大学学报(自然科学版), **1998**, **14**(3): 55]
- Taneri, F.; Güneri, T.; Aigner, Z.; Berkesoi, O.; Kata, M. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2004**, **76**: 471
- Song, L. X.; Teng, C. F.; Xu, P.; Wang, H. M.; Zhang, Z. Q.; Liu, Q. Q. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2007**, DOI 10. 1007/s10847-007-9369-1
- Hu, R. Z.; Shi, Q. Z. Kinetics of thermal analysis. Beijing: Science Press, 2001: 152–173 [胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学. 北京: 科学出版社, 2001: 152–173]
- Budrugeac, P.; Segal, E. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1998**, **30**(9): 673
- Xu, P.; Song, L. X.; Wang, H. M. *Thermochim. Acta*, **2008**, **469**: 36
- Li, X. T.; Lu, B. P.; Yao, X. Z.; Cheng, Q. T.; Xi, G. X.; Li, J. H. *Journal of Henan Normal University (Natural Science)*, **1996**, **24**(3): 58 [李晓桃, 卢保平, 姚兴芝, 成庆堂, 席国喜, 李靖华. 河南师范大学学报(自然科学版), **1996**, **24**(3): 58]
- Yu, S. Z.; Li, X. T.; Li, J. H.; Wang, J. Y.; Tian, S. J. *Journal of*

- Thermal Analysis*, **1997**, **49**(3): 1517
- 41 Li, X. T.; Li, J. H.; Zhang, G. E.; Xi, G. X.; Lou, X. D. *Thermochim. Acta*, **1995**, **262**: 165
- 42 Tian, S. J.; Cheng, Q. T.; Xi, G. X.; Lou, X. D.; Li, J. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1997**, **13**(5): 459 [田圣军, 成庆堂, 席国喜, 娄向东, 李靖华. 物理化学学报, **1997**, **13**(5): 459]
- 43 Zheng, Y.; Weng, J. B.; Chen, R. Y. *Journal of Fujian Teachers University(Natural Science)*, **1997**, **13**(1): 56 [郑 瑛, 翁家宝, 陈日耀. 福建师范大学学报(自然科学版), **1997**, **13**(1): 56]
- 44 Li, G. S.; Xia, W. S. *Food Science*, **2005**, **26**(2): 142 [李光水, 夏文水. 食品科学, **2005**, **26**(2): 142]
- 45 Feng, G. Z.; Huang, X.; Lu, K. *Journal of Zhengzhou Institute of Technology*, **2004**, **25**(3): 44 [冯光炷, 黄 雪, 卢 奎. 郑州工程学院学报, **2004**, **25**(3): 44]
- 46 Sbirrazzuoli, N.; Vecchio, S.; Catalani, A. *Int. J. Chem. Kinet.*, **2005**, **37**(2): 74
- 47 Ozawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, **38**: 1881
- 48 Flynn, J. H.; Wall, L. A. *J. Res. Natl. Bur. Stand A: Phys. Chem. A*, **1966**, **70**: 487
- 49 Friedman, H. L. *J. Polym. Sci. C*, **1963**, **6**: 183
- 50 Coats, A.W.; Redfern, J. P. *Nature*, **1964**, **201**: 68