

1003-7713/2001/06-0725-7

# $\beta$ -环糊精与 Triton N-101 相互作用的研究\*

鲁润华\*\*，齐彦兴，董林荟，汪汉卿

(中国科学院兰州化学物理研究所，羰基合成与选择氧化国家重点实验室，兰州 730000)

**摘要：**用表面张力法及紫外光谱研究了 $\beta$ -CD与非离子型表面活性剂 Triton N-101(TN)的包结体系。结果表明，TN的表面张力值及表观临界胶束浓度(CMC\*)随 $\beta$ -CD浓度增加而增大，由于实验数据与所构建的1:1包结的数学模型完全相符，由此推测 $\beta$ -CD与TN形成1:1包结物。运用这一数学模型计算了TN与 $\beta$ -CD体系的包结平衡常数 $K_a$ (298 K)，结果表明 $K_a$ 值与 $\beta$ -CD浓度成正比。通过 $K_a$ 值还计算了包结体系自由能变化。紫外光谱结果表明，在 $\beta$ -CD浓度较小时，TN的疏水链优先进入 $\beta$ -CD内腔，而 $\beta$ -CD浓度较大时，TN的苯环部分也进入 $\beta$ -CD内腔。

**关键词：**环糊精；表面活性剂；表面张力

中图分类号：O641.3 文献标识码：A

## 1 引言

非离子型表面活性剂溶于水时不发生解离，其分子中的亲油基团与离子型表面活性剂的大致相同，其亲水基团主要是由具有一定数量的含氧基团(如羟基和聚氧乙烯链)构成。近十余年来，非离子表面活性剂发展极为迅速，应用越来越广泛。由于非离子表面活性剂在溶液中不是以离子状态存在，所以它的稳定性高，不易受强电解质存在的影响，也不易受酸、碱的影响，与其它类型表面活性剂能混合使用，相容性好，在各种溶剂中均有良好的溶解性。与非离子型表面活性剂不同，非离子表面活性剂的表面活性高，存在浊点，且大多为液态和浆状状态。随温度的升高，非离子表面活性剂在水中的溶解度降低<sup>[1-5]</sup>。

Triton N-101是一种聚乙二醇型非离子表面活性剂，它具有如下结构：



Scheme 1

环糊精与阴离子表面活性剂相互作用的研究已有一些报道<sup>[1,9]</sup>，而环糊精与非离子型表面活性剂包结作用的研究工作较少<sup>[6-18]</sup>。本文报导非离子表面活性剂 Triton N-101与 $\beta$ -CD相互作用的一些性质。

## 2 实验部分

$\beta$ -CD由本实验室生产，去离子水纯化三次，真空干燥24 h(90℃)，元素分析结果与理论值相符；Triton N-101(简称TN)为Fluka试剂，测试用水均为二次去离子水。

\* 国家自然科学基金资助项目(29873062)。

\*\* 通讯联系人，Email：whqlrh@ns.lzb.ac.cn

收稿日期：2000-12-28；修回日期：2001-07-22。

表面张力测定用 CPVB-A3 型表面张力仪(日本协和界面科学株式会社);紫外-可见光谱测定用岛津 UV-240 型紫外分光光度计(日本)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面张力法研究 Triton N-101(TN)与 $\beta$ -CD 相互作用

首先研究了在  $\beta$ -CD 不存在及存在条件下 TN 水溶液的表面张力,结果见图 1。在  $\beta$ -CD 存在下曲线升高, $\beta$ -CD 浓度越大,曲线升高程度越大,这种变化趋势与烷基磺酸盐类表面活性剂在水溶液中  $\beta$ -CD 对它们表面张力的影响相似<sup>[10,11]</sup>。同样,在  $\beta$ -CD 存在下,TN 的表现 CMC( $CMC^*$ )也增大,说明包结物的形成使 TN 的表面活性降低,且推迟了胶束形成(表 1)。

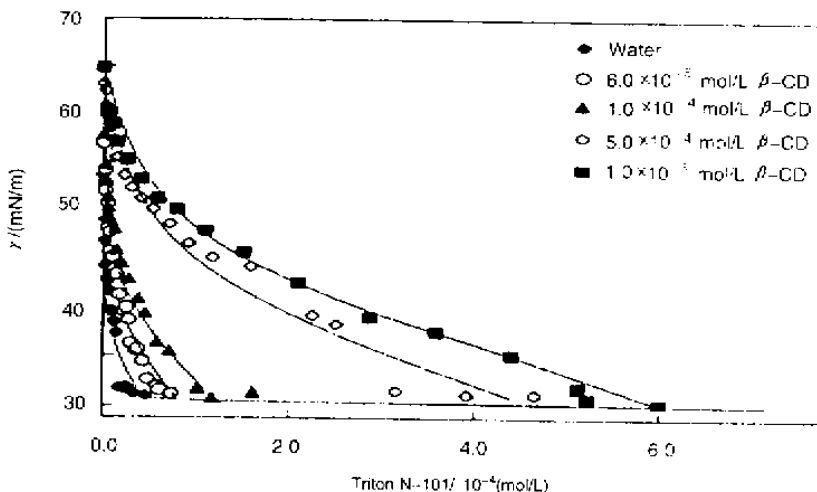


图 1 有无  $\beta$ -CD 存在下 Triton N-101 水溶液的表面张力曲线(298 K)

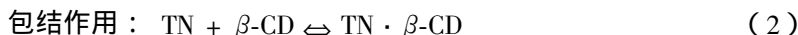
Fig.1 Surface tension of Triton N-101 in the absence and the presence of  $\beta$ -CD(298 K)

表 1 Triton N-101 的表现  $CMC^*$  与  $\beta$ -CD 浓度的关系

Table 1 Relationship between  $CMC^*$  of TN and  $\beta$ -CD concentration

$\beta$ -CD/(mol/L)	0	$6.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
$CMC^*$ /(mol/L)	$2.63 \times 10^{-5}$	$6.46 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$4.37 \times 10^{-4}$	$5.13 \times 10^{-4}$

为了更好地说明  $\beta$ -CD 对 TN 包结作用而引起 TN 表面张力的变化及对其所形成胶束的影响,我们研究了 TN 浓度固定不变时, $\beta$ -CD 的加入对体系表面张力的影响。图 2a 是 TN 浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L 时(CMC 以下), $\beta$ -CD 浓度对表面张力影响。可以看出,随  $\beta$ -CD 浓度增加,TN 表面张力先以较快的速度增加,而后呈现逐渐增加的趋势。说明随  $\beta$ -CD 浓度的增加,进入  $\beta$ -CD 内腔的 TN 增多,溶液中的 TN 逐渐减少,故表面张力值增加。而当 TN 浓度固定在其 CMC 以上时( $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L,图 2b), $\beta$ -CD 浓度在  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时还不能破坏 TN 所形成的胶束,即在  $\beta$ -CD 浓度小于  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 时 TN 的胶束化过程(1)占主要地位,而  $\beta$ -CD 对 TN 单体的包结作用(2)未能显示出来。随  $\beta$ -CD 浓度增大,由于包结作用占据主导地位而使胶束发生解离,表面张力值就升高,这一过程可用下面两式表示出来:



表面张力测定结果被证明可以用来确定表面活性剂与环糊精包结体系的平衡常

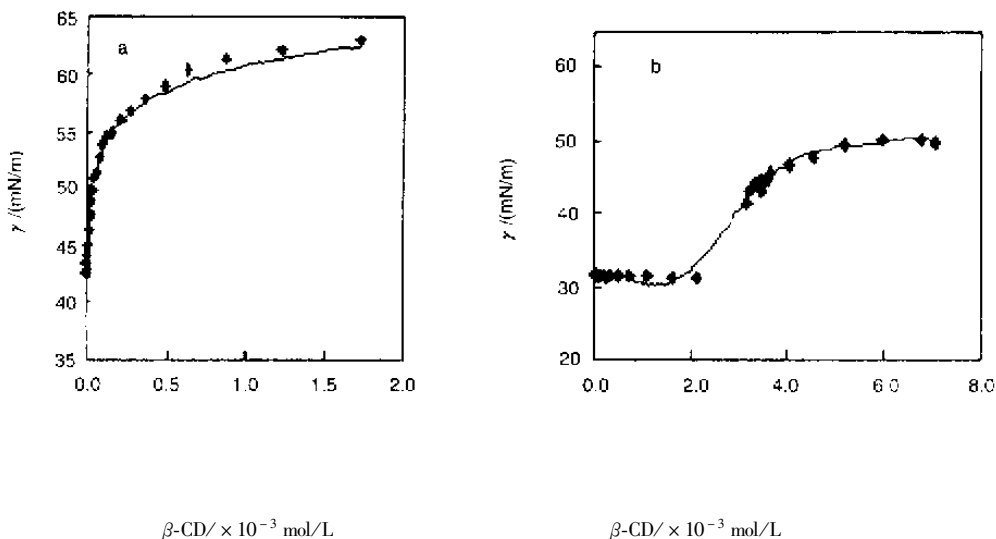
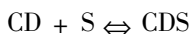


图 2 Triton N-101 水溶液( CMC\* 以上 )的表面张力曲线随  $\beta$ -CD 浓度变化曲线( 298 K )  
Triton N-101 : a.  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L ; b.  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L

Fig.2 Surface tension changes of Triton N-101 as a function of  $\beta$ -CD concentration( 298 K )

数<sup>[12-15]</sup>。迄今为止,这方面的研究工作较少。我们在实验基础上发展了一种用表面张力数据计算 1:1 包结物的方法<sup>[10]</sup>,具体叙述如下:

由于  $\beta$ -CD 及其包结物没有表面活性,而环糊精与表面活性剂主要形成 1:1 包结物<sup>[15]</sup>,在没有到达 CMC\* 前,存在下列关系式:



$$K_a = \frac{[CDS]}{[CD][S]} \tag{1}$$

$$CD_0 = [CD] + [CDS] \tag{2}$$

$$S_0 = [S] + [CDS] \tag{3}$$

$$K_a = \frac{S_0 - [S]}{(CD_0 - S_0 + [S])[S]} \tag{4}$$

$$\frac{1}{K_a} = \frac{CD_0 - S_0 + [S]}{S_0[S] - 1} \tag{5}$$

$$S_0 - [S] = -\frac{1}{K_a} \left( \frac{S_0}{[S]} - 1 \right) + CD_0 \tag{6}$$

其中,  $K_a$  为包结形成常数;  $CD_0$  及  $S_0$  分别为  $\beta$ -CD 及表面活性剂总浓度;  $[CD]$  及  $[S]$  分别为  $\beta$ -CD 及表面活性剂的平衡浓度。由于 CD 及 CDS 均没有表面活性<sup>[9,10]</sup>,因此  $S$  就等于同一表面张力下  $\beta$ -CD 不存在时的表面活性剂浓度。根据方程(6),由  $S_0 - [S]$  对  $\frac{S_0}{[S]}$  或  $\frac{S_0}{[S]} - 1$  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 3 为 c/TN 体系的  $(S_0 - [S]) \sim S_0/[S]$  关系曲线。根据所得直线,我们推测  $\beta$ -CD - TN 体系主要生成 1:1 包结物。从图中可明显看出:不同的  $\beta$ -CD 浓度所得出的四条直线具有不同的斜率,即由  $-1/\text{斜率}$  得到的包结形成常数不同,因此根据  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  计算得到的标准自由能变化也不同(表 2)。

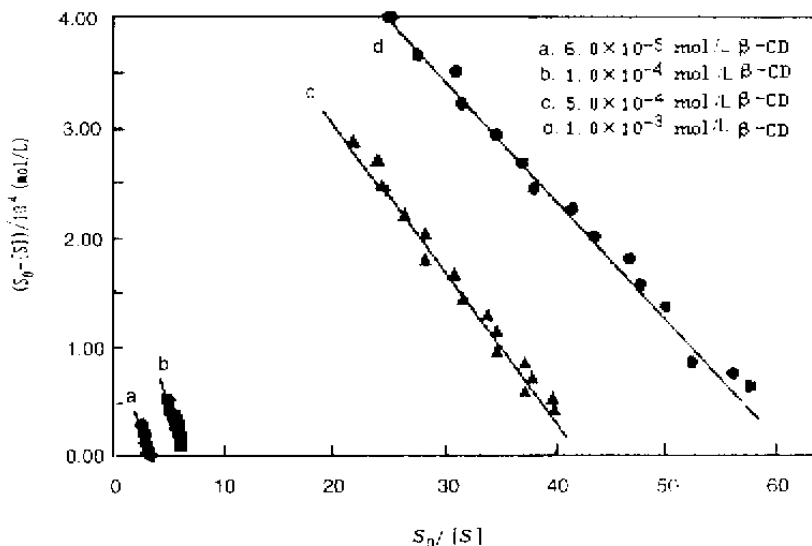


图 3 Triton N-101/ $\beta$ -CD 体系的  $S_0 - [S] \sim S_0/[S]$  关系曲线 (298 K)

Fig.3 Relationship between  $S_0 - [S]$  and  $S_0/[S]$  for Triton N-101/ $\beta$ -CD systems

表 2 Triton N 101/ $\beta$ -CD 体系的包结平衡常数  $K_a$  及自由能变化  $\Delta G^\circ$  (298 K)

Table 2  $K_a$  and  $\Delta G^\circ$  values for TN/ $\beta$ -CD systems (298K)

$\beta$ -CD/(mol/L)	$6.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
$K_a$ /(L/mol)	$2.65 \times 10^4$	$3.43 \times 10^4$	$7.34 \times 10^4$	$1.06 \times 10^5$
$-\Delta G^\circ$ /(kJ/mol)	25.21	25.83	27.71	28.63

表 2 的结果表明 TN 与  $\beta$ -CD 的包结形成常数  $K_a$  及包结过程中自由能的变化与  $\beta$ -CD 浓度有关。这一结果与电导法所得出  $\beta$ -CD 与十二烷基硫酸钠 (SDS) 包结平衡常数随  $\beta$ -CD 浓度变化的结论<sup>[17, 18]</sup>相似。我们的实验结果表明： $\beta$ -CD 浓度越大，它包结 TN 的能力越强，包结物稳定性也越好。

### 3.2 $\beta$ -CD 包结 TN 的作用模型

图 4 是固定 TN 浓度为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L， $\beta$ -CD 浓度不断增加条件下的紫外—可见吸收光谱。TN 水溶液在 190300 nm 有三个吸收带，即 200 nm (E1)、222 nm (E2) 及 275 nm (B) 带，这些谱带都是由  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁产生的，溶剂极性降低会使吸收带紫移<sup>[19]</sup>。当溶液中  $\beta$ -CD 浓度逐渐增加时 (b、c、d) 三个峰的强度均降低，降低的顺序是  $b > c > d$ 。而曲线 e 则与前面几条曲线不同，275 nm 的吸收峰较不加  $\beta$ -CD 后稍稍紫移，290 nm 处肩峰的相对强度增加。从上面的实验结果分析，我们认为在  $\beta$ -CD 浓度较小时主要是 TN 的疏水链进入  $\beta$ -CD 内腔，使 TN 分子疏水链所处溶剂的极性发生改变，从而影响到苯环的吸收强度。而当  $\beta$ -CD 浓度逐渐增大时，TN 的苯环部分逐渐进入  $\beta$ -CD 内腔，使吸收峰强度增大，由于  $\beta$ -CD 空腔与苯环尺寸的匹配程度优于其与直链烷烃尺寸的匹配程度<sup>[20]</sup>，因此随  $\beta$ -CD 浓度增大，包结作用逐渐增强，这与我们用表面张力法得到的结论一致。

通过紫外—可见光谱研究及表面张力测定结果，我们推测 TN 与  $\beta$ -CD 存在四种包结模型 (Scheme 3)。

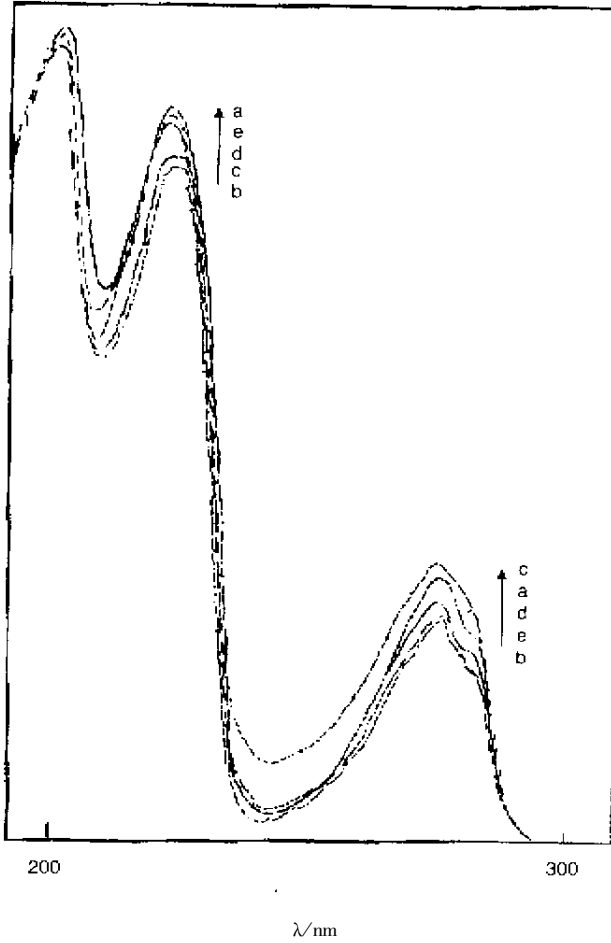
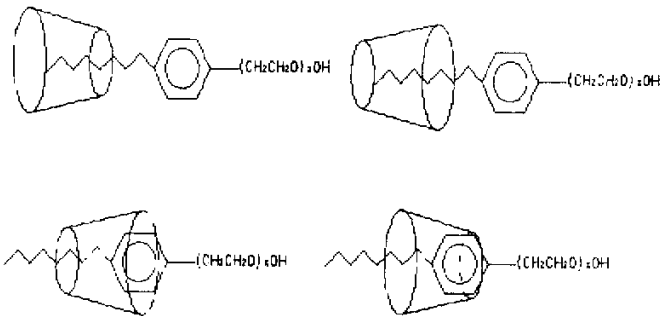


图 4 有无  $\beta$ -CD 存在下 Triton N-101 水溶液的紫外吸收光谱

- a.  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L TN}$  ;
- b.  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L TN} + 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L } \beta\text{-CD}$  ;
- c.  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L TN} + 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L } \beta\text{-CD}$  ;
- d.  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L TN} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L } \beta\text{-CD}$  ;
- e.  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L TN} + 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L } \beta\text{-CD}$

Fig. 4 Uv - vis spectra of Triton N-101(TN) in the absence and the presence of  $\beta$ -CD



Scheme 3

## 4 结 论

在  $\beta$ -CD 存在下, TN 的表面张力值及 CMC\* 均增大, 说明由于  $\beta$ -CD 的包结作用使 TN 的表面活性降低且推迟了胶束的形成。通过包结体系表面张力测定由  $S_0 - [S]$  对  $S_0/[S]$  或  $S_0/[S] - 1$  作图得直线, 说明在所测定的浓度范围内  $\beta$ -CD 与 TN 形成 1:1 包结物, 由直线斜率 ( $-1/Ka$ ) 计算出了体系的包结平衡常数, 结果  $Ka(298\text{ K})$  值与  $\beta$ -CD 浓度成正比。紫外光谱结果表明: 在  $\beta$ -CD 浓度较小时, TN 的疏水链优先进入  $\beta$ -CD 内腔, 而  $\beta$ -CD 浓度较大时, TN 的苯环部分也进入  $\beta$ -CD 内腔, 由此构建了体系的包结模型。

## 参 考 文 献

- [1] Liu Cheng(刘程), Jiang Xiaomei(江小梅), Li Baozhen(李宝珍), Zhang Wanfu(张万福). Encyclopedia of Applying of Surfactants(表面活性剂应用大全), Beijing Industrial University Press(北京工业大学出版社), Beijing(北京), 1992
- [2] Zhao Guoxi(赵国玺). Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学), Beijing University Press(北京大学出版社), Beijing(北京), 1984
- [3] Wang Zumuo(汪祖模), Xu Yupei(徐玉佩). Nonionic Surfactants(两性表面活性剂), Light Industry Press(轻工业出版社), Beijing(北京), 1990
- [4] Liang Menglan(梁梦兰). Surfactants and Detergents, Preparation, Property, and Application(表面活性剂和洗涤剂、制备、性质、应用), Science and Technology Literature Press(科技文献出版社), Beijing(北京), 1992
- [5] Zhao Jianxi(赵剑曦), Dai Minguang(戴闽光). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1999, **4**: 500
- [6] Nelson G, Warner I M. *Carbohydr. Res.*, 1989, **192**: 305
- [7] Saenger W, Muller - Fahrnow A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**: 393
- [8] Funasaki N, Yodo H, Hada S, Neya S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**: 1323
- [9] Shi Suo(石硕), Lu Runhua(鲁润华), Wang Hanqing(汪汉卿). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1998, **4**: 363
- [10] Runhua Lu, Jingcheng Hao, Hanqing Wang, Linhui Tong. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **192**: 37
- [11] Runhua Lu, Jingcheng Hao, Hanqing Wang, Linhui Tong. *J. Incl. Phenom.*, 1997, **28**: 231
- [12] Funasaki N, Yodo H, Hada S, Neya S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**: 1323
- [13] Dharmawardana U R, Christian S D, Tucker E E, Taylor R W, Scamehorn J F. *Langmuir*, 1993, **9**: 2258
- [14] Tuncay M, Christian S D. *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, **167**: 181
- [15] Czapkiewicz J, Tutaj B. *J. Incl. Phenom.*, 1993, **16**: 377
- [16] Bender M L, Komiyama M. *Cyclodextrin Chemistry*. Springer - Verlag, Berlin, 1978
- [17] Palepu R, Reinsborough V C. *Can. J. Chem.*, 1988, **66**: 325
- [18] Aman E S, Serve D. *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, **138**: 365
- [19] Liang Dingguo(梁定国). Foundation and Application of Spectroscopic Analysis(波谱分析基础及应用), Textile Industry Press(工业出版社), Beijing(北京), 1993
- [20] Szejtli J, Osa T. *Comprehensive Supermolecular Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Oxford, Vol.3: 194, 1996

## Studies on Interactions of $\beta$ -Cyclodextrin with a Nonionic Surfactant Triton N-101<sup>\*</sup>

Lu Runhua<sup>\*\*</sup>, Qi Yanxing, Tong Linhui, Wang Hanqing

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou 730000)

**Abstract** The complexation of  $\beta$ -CD with a nonionic surfactant Triton N-101 (TN) has been studied by surface tension measurement and UV-visible spectroscopy. The surface tension curves and apparent critical micelle concentrations of TN in the presence of  $\beta$ -CD are higher than that in the absence of  $\beta$ -CD, which indicates that surface activity of TN decrease and formation of micelle is delayed because of the complexation of  $\beta$ -CD with TN. To clearly explicate the influences of  $\beta$ -CD-TN complexation on changes of surface tension and formation of micelle, the surface tension of fixed concentrations of TN mixed with  $\beta$ -CD is measured and the influences of  $\beta$ -CD on fixed concentrations of TN are discussed. When the concentration of TN is below its CMC, its surface tension increases with  $\beta$ -CD concentrations, and then remains at a maximum. But when the concentration of TN is above its CMC, its surface tension remains the same as  $\gamma_{CMC}$  (surface tensions when TN concentrations are above its CMC) firstly, and then it increases with  $\beta$ -CD concentration, finally remains at a maximum. The association constants  $Ka$  of  $\beta$ -CD-TN system at 298 K are determined by the numerical method based on surface tension measurements that we developed. By measuring surface tensions of  $\beta$ -CD-TN systems, the plots of calculated  $S_0 - [S]$  value as a function of  $S_0/[S]$  or  $S_0/[S] - 1$  give good straight line, which verified that, as assumed above, the supramolecular system stoichiometry is 1:1 for the inclusion complexation.  $Ka$  of  $\beta$ -CD-TN system at 298 K is calculated from the slope of the straight line and Gibbs free energy change  $-\Delta G^0$  values of  $\beta$ -CD-TN systems have also been obtained. The results show that  $Ka$  depends on  $\beta$ -CD concentration, the higher of  $\beta$ -CD concentration, the larger of  $Ka$  values. Spectrophotometric titrations have been performed to show the interaction of this supramolecular system. As can be seen from the experiment results, when  $\beta$ -CD concentration is lower, the UV absorbance strength at 200, 222, 275 nm decreases with increasing  $\beta$ -CD concentration. But when the concentration of  $\beta$ -CD reaches at 8.0 mmol/L, the absorbance at 275 nm shift to shorter wavelength. On the basis of this observation, we deduce that the hydrophobic chain of TN enter  $\beta$ -CD cavity mainly when  $\beta$ -CD concentration is lower; But when  $\beta$ -CD concentration is increased, the phenyl moiety of TN is located in a more hydrophobic environment, i. e., within the cyclodextrin cavity, rather than in the bulk aqueous solution. The models of the inclusion complexes are also designed based on experimental results.

**Key words** Cyclodextrin, Surfactants, Surface tension

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29873062).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email: whqlrh@ns.lzb.ac.cn