

## 光谱法及热动力学法研究 环糊精与四-N-正丙基吡啶基卟啉的作用

杨 频\* 范晓毅 陈世荣 韩高义

(山西大学分子科学研究所 太原 030006)

**摘要** 通过紫外吸收, 荧光光谱, 一维、二维核磁共振技术等光谱方法, 确定了环糊精与四-N-正丙基吡啶基卟啉 2:1 型包合物的形成, 分子模拟方法进一步证实了该包合物的形成; 采用热动力学法研究了温度对包合反应的影响, 计算得出包合过程的熵变、焓变及自由能变化, 绘出了卟啉类化合物与环糊精包合物的熵焓补偿曲线, 进而确定了包合反应的主要驱动力是焓。

**关键词** 环糊精, 四-N-正丙基吡啶基卟啉, 包合物, 光谱分析, 分子模拟, 热动力学

## A Study on Inclusion Complexes of Cyclodextrins with 5, 10, 15, 20 - Tetrakis(4 - propylpyridinium) porphyrin Bromide by Spectral Analysis and Thermodynamics

YANG Pin\* FAN Xiao - Yi CHEN Shi - Rong HAN Gao - Yi

(Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan, 030006)

**Abstract** The inclusion complexes of cyclodextrins with 5, 10, 15, 20 - tetrakis(4 - propylpyridinium) porphyrin bromide were confirmed by UV, fluorescence spectra and NMR, respectively. The molecular modeling provided further evidence for the formation of the inclusion complexes. The effect of temperature on the reaction was studied through thermodynamics. The changes of entropy, enthalpy and free energy of the reaction were calculated and the entropy - enthalpy compensation plot of the inclusion complexes of porphyrin and CyDs was then studied, which led to the conclusion that enthalpy is the main impetus for the inclusion reaction.

**Keywords** cyclodextrins, 5, 10, 15, 20 - tetrakis(4 - propylpyridinium) porphyrin bromide, inclusion, spectral analysis, molecular modeling, thermodynamics

环糊精是六个或六个以上 D - 吡喃葡萄糖单元以  $\alpha$  - (1,4) - 糖苷键连接起来的一组环状低聚糖的总称. 它内腔疏水、外端亲水的特殊结构可以使它通过范德华力、疏水作用力、释放高能水以及空间

匹配效应等与许多有机或无机化合物形成包合物, 由于这种包合作用能明显改善客体分子的状态、稳定性、溶解度等理化特性, 因此环糊精已被广泛应用于医药、食品、化学工业等领域<sup>[1,2]</sup>.

\* E - mail: yangpin@sxu.edu.cn(P. Yang)

卟啉类化合物广泛应用于许多领域,在生命体系中的催化、载氧、免疫反应及蛋白质合成等许多生物化学过程中,都起着重要的作用;一些水溶性卟啉还可以作为感光剂及潜在的抗癌、抗菌药物.研究水溶性卟啉与环糊精的作用有三点意义<sup>[3]</sup>:(1)改善卟啉的某些性质,如水溶性等;(2)阻止卟啉分子的聚合;(3)在氧化过程中保护卟吩环与它的芳香取代基不受其它活性基团的侵扰.关于卟啉与环糊精形成包合物的研究已有文献报道<sup>[4,6]</sup>,但四-N-正丙基吡啶基卟啉(简称 TPPyP)(图 1)与环糊精(简称 CyD)作用方式的报道尚未发现.

本文通过对二者形成包合物的研究,旨在使 TPPyP 这种水溶性卟啉能够被更好地利用.

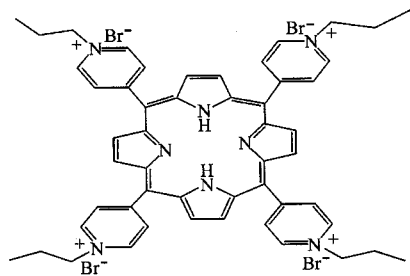


图 1 TPPyP 的结构图  
Fig.1 The structure of TPPyP

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

HP-8453 型紫外分光光度计,LS-50B 型荧光分光光度仪,DRX-300 型核磁共振仪(Bruke 公司),TB-85 恒温水浴,贝克曼温度计;Hp-β-CyD 为 Aldrich 产品,β-CyD 为广东郁南环糊精厂生产,使用前重结晶提纯两次,TPPyP 按照文献<sup>[7]</sup>合成,溶剂为二次去离子水.

### 1.2 实验方法

1.2.1 光谱法 用去离子水配制 TPPyP 溶液,固定其浓度,加入不同量的 CyD 溶液,使 CyD 与 TPPyP 的摩尔比发生变化,室温下测定各溶液的紫外光谱与荧光光谱;核磁谱测定以 D<sub>2</sub>O 作为溶剂,CyD 与 TPPyP 的浓度比为 2:1,DSS 作为内标.

1.2.2 热动力学法 将恒温水浴与紫外分光光度计相连接,调节贝克曼温度计,在不同温度下,变化 CyD 与 TPPyP 的摩尔比,测定各溶液的紫外吸收光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱法及分子模拟实验研究包合物的形成

2.1.1 紫外、荧光光谱法研究包合物的形成及平衡常数( $K_f$ )的测定 分别测定具有不同摩尔比的 TPPyP 与 CyD 混合溶液的荧光光谱和紫外吸收光谱,随着 CyD 浓度的增加,TPPyP 的紫外吸收、荧光强度均相应减弱,图 2、图 3 分别给出了 Hp-β-CyD 与 TPPyP 包合反应的荧光光谱和紫外光谱,β-CyD 与 TPPyP 相互作用的图谱与其类似,相比之下 Hp-β-CyD 与 TPPyP 作用的光谱变化更为显著.

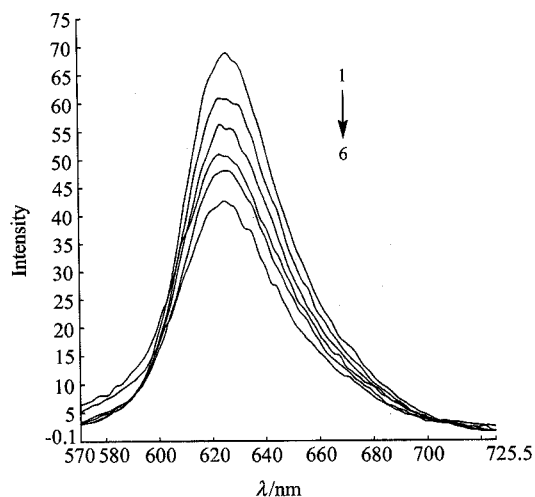


图 2 TPPyP 与 Hp-β-CyD 包合物的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of TPPyP and Hp-β-CyD mixtures

$\lambda_{ex} = 425 \text{ nm}$ ,  $[\text{TPPyP}] = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
pH = 7.33, 1→6  $[\text{TPPyP}]:[\text{Hp}-\beta\text{-CyD}] = 1:0, 1:30, 1:50, 1:100, 1:200, 1:300$

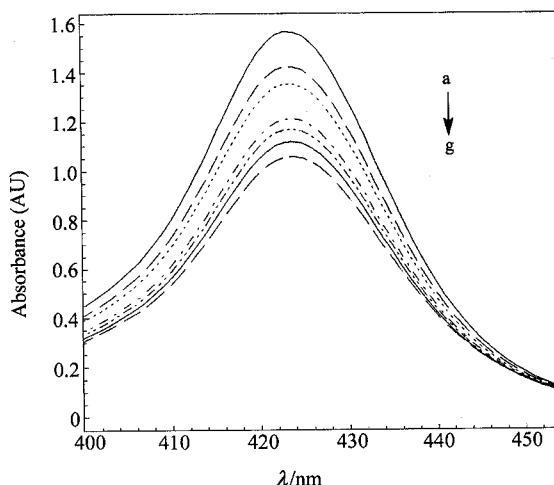


图 3 TPPyP 与 Hp-β-CyD 包合物的紫外吸收光谱

Fig.3 UV absorption spectra of TPPyP and Hp-β-CyD mixtures

$[\text{TPPyP}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , a→g  $[\text{TPPyP}]:[\text{Hp}-\beta\text{-CyD}] = 1:0, 1:1, 1:2, 1:4, 1:7, 1:10, 1:15$

从 TPPyP 的分子结构来看,与卟吩环相连的吡啶环是有亲水性的季胺盐,不容易进入 CyD 的腔内,但是与吡啶环相连的丙基和吡啶环的其它部分均是疏水的,所以它们可以被 CyD 包合. TPPyP 与 CyD 发生包合作用后,TPPyP 分子从极性强的水相进入了极性较小的 CyD 的空腔内,所处环境发生了变化,分子的共轭结构也受到影响,因此引起了吸收光谱与荧光光谱的变化,光谱的峰值波长未变,强度减弱.

用紫外吸收光谱法测定了 2:1 型包合反应的形成常数.在一定的 TPPyP 溶液中,随着 CyD 浓度的增加,吸光强度相应减弱,按照 Benesi - Hildebrand<sup>[8]</sup>观点,如果 CyD 与 TPPyP 形成 1:1 包合物,则吸收强度的变化值  $\Delta A$  同 CyD 浓度的关系式为:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{A_0 - A} = \frac{1}{\alpha \cdot K_f \cdot C_{CD}} + \frac{1}{\alpha \cdot C_{TPPyP}} \quad (1)$$

式中  $A_0, A$  分别为 CyD 浓度为零和一定值时溶液的吸光强度,  $\alpha$  为常数,  $C_{CD}$  为 CyD 的初始浓度,  $K_f$  是包合形成常数.由(1)式知,关于  $1/\Delta A - 1/C_{CD}$  作图应得一直线,如果 CyD 与 TPPyP 形成 2:1 包合物,则

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha \cdot K_f \cdot C_{CD}^2} + \frac{1}{\alpha \cdot C_{TPPyP}} \quad (2)$$

$1/\Delta A - 1/C_{CD}^2$  作图也为一直线.实验所得结果按(1)式处理,得一曲线,而按(2)式处理则得一直线,如图 4 所示.以直线的截距除以斜率得  $H_p - \beta - CyD$  与  $\beta - CyD$  的形成常数  $K_f$  分别为  $1.36 \times 10^7$  和  $8.76 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,故环糊精与 TPPyP 在溶液中形成 2:1 型包合物.

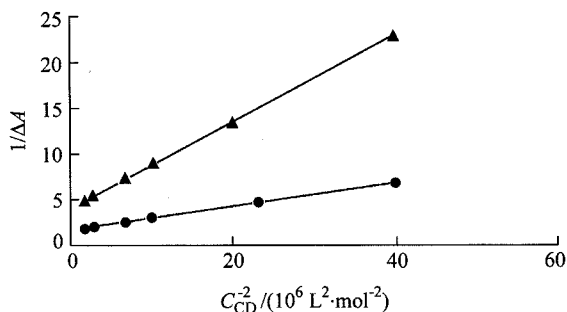


图 4 TPPyP - CyD 形成 2:1 型包合物的紫外双倒数图

Fig.4 Double reciprocal curves of 2:1 inclusion complexes of TPPyP - CyD  
▲— $\beta - CyD$ ; ●— $H_p - \beta - CyD$

2.1.2 等摩尔连续变化法<sup>[9]</sup>测定包合物的包合比用等摩尔连续变化法测定包合物的包合比,吸光度变化值  $\Delta A$  对 TPPyP 的摩尔分数  $f$  作图,如图 5 所示.假设 CyD 与 TPPyP 的包合比为 1:  $n$ ,  $f = n/1 +$

$n, \Delta A$  的最大值对应的  $f$  是 0.3,证明了 CyD 与 TPPyP 的包合比是 2:1,这与用 Benesi - Hildebrand 方法所得结果一致,也与文献报道<sup>[3]</sup>环糊精与卟啉 2:1 相互作用是一致的.

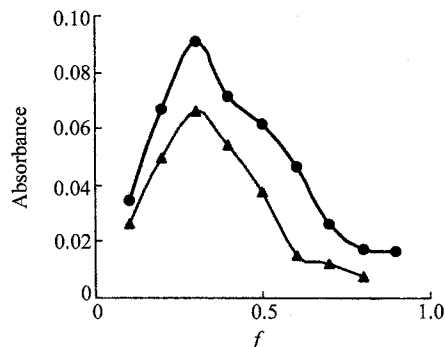


图 5 等摩尔连续变化图

Fig.5 Continuous variation plot

$\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$ ,  $[TPPyP] + [CyD] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

▲— $\beta - CyD$ ; ●— $H_p - \beta - CyD$

2.1.3 一维与二维核磁共振法研究包合物的空间构型 紫外光谱、荧光光谱可以证明包合物的形成,并且可以得到包合比及包合常数,但包合物的空间结构信息需要借助更精密的方法,如核磁共振技术.本文采用一维核磁与二维核磁中研究空间结构最为有效的 ROSEY 技术,研究了 CyD 与 TPPyP 的作用方式.

测定了 CyD 在包合前后的  $^1H$  NMR 谱图,图 6 给出了  $H_p - \beta - CyD$  与 TPPyP 作用的核磁共振谱,由图 6 可以看出,当 CyD 包合 TPPyP 后,各氢核的化学位移都发生了不同程度的变化(表 1).由于客体分子对环糊精内侧氢原子的屏蔽作用,使得 3-H, 5-H, 6-H 氢核的化学位移明显向高场移动,相比之下 2-H, 4-H 外部氢核的变化则不显著,其中 3-H 的较大变化说明客体分子是从大口端进入 CyD.对比实验表明  $H_p - \beta - CyD$  包合 TPPyP 的核磁位移变化要比  $\beta - CyD$  更为显著.

表 1 TPPyP 存在时  $H_p - \beta - CyD$  质子的化学位移  $\delta$  与  $\Delta\delta$  值

Table 1 Chemical shift  $\delta$  and  $\Delta\delta$  of protons in  $H_p - \beta - CyD$  under the existence of TPPyP

	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H
$\delta_{H_p - \beta - CyD}$	3.516 4	3.905 9	3.485 0	3.704 7	3.781 6
$\delta_{H_p - \beta - CyD - TPPyP}$	3.475 4	3.768 9	3.431	3.606 7	3.700 6
$\Delta\delta$	-0.041	-0.137	-0.054	-0.098	-0.081

$$\Delta\delta = \delta_{\text{complex}} - \delta_{\text{free}}$$

对客体分子 TPPyP 包合前后氢核化学位移的变化进行了实验研究,结果如表 2 所示.作为 TPPyP 分子主体的卟吩环与侧链吡啶基上的氢原子在包合前后化学位移变化较大,其余氢核变化较小,据此可以判断卟吩环、吡啶环进入了 CyD 空腔,侧链丙基则伸出腔外.

表 2 Hp-β-CyD 存在时 TPPyP 质子的化学位移 δ 与 Δδ 值

Table 2 Chemical shift δ and Δδ of protons in TPPyP under the existence of Hp-β-CyD

	卟吩环 上氢	吡啶基 上氢	丙基上的 亚甲基氢	丙基上的 甲基氢
δ <sub>TPPyP</sub>	9.116 2	4.883 5	2.349 1	1.163 8
δ <sub>Hp-β-CyD-TPPyP</sub>	9.025 2	4.782 1	2.309 2	1.135 8
Δδ	-0.091	-0.101 4	-0.039 9	-0.028

$$\Delta\delta = \delta_{\text{complex}} - \delta_{\text{free}}$$

在一维核磁的基础上,做了二维核磁共振 ROESY 图,从图谱可以推断 TPPyP 的各氢核与 β-CyD 的 3-H,5-H 都有相关作用,且其中卟吩环、吡啶环上的氢核与 3-H,5-H 的作用较强.

2.1.4 分子模拟实验 采用剑桥软件公司 CS Chem3D Pro4.0 软件,研究了 CyD 与 TPPyP 的两种包合模式:(I) TPPyP 从 CyD 的大口端进入;(II) TPPyP 从 CyD 的小口端进入.两种模式的最优化构型结果如图 7 所示,相应的能量结果见表 3.表 3 给

出两种模式的总能量对于 β-CyD 分别为 249.8 与 272.9 kJ/mol;对于 Hp-β-CyD 分别为 356.8 与 368.6 kJ/mol.表明 TPPyP 从 CyD 的大口端进入形成的包合物能量最低,结构最稳定,此结果进一步验证了前面得出的结论.

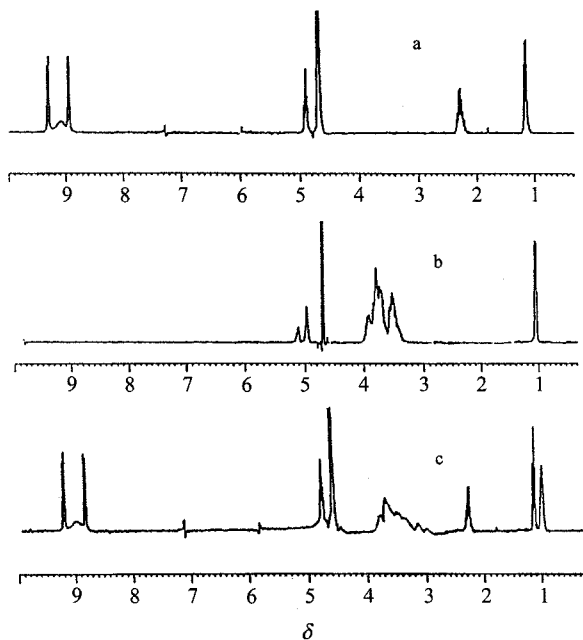


图 6 TPPyP, Hp-β-CyD 与 TPPyP-Hp-β-CyD 的核磁共振谱(DSS 作为内标)

Fig.6 <sup>1</sup>H NMR spectra of TPPyP, Hp-β-CyD and TPPyP-Hp-β-CyD  
a-TPPyP; b-Hp-β-CyD; c-TPPyP-Hp-β-CyD

表 3 β-CyD 和 Hp-β-CyD 与 TPPyP 的两种包合模式最优化构型的能量结果(kJ/mol)

Table 3 The energy (kJ/mol) results of conformation optimization for two kinds of CyD-TPPyP assemblies

	β-CyD-TPPyP 包合物		Hp-β-CyD-TPPyP 包合物	
	模式 I	模式 II	模式 I'	模式 II'
Stretch	19.062 7	19.636 4	22.922 2	24.824 6
Bend	152.845 1	146.323 1	158.895 6	171.084 9
Stretch-Band	9.237 5	9.546 7	11.363 1	12.500 8
Torsion	50.208 8	70.808 6	60.975 9	73.797 8
Non-1,4 VDW	-220.682 1	-202.078 6	-223.010 9	-260.789 0
1,4 VDW	200.784 1	203.390 7	270.667 7	267.728 6
Charge/Charge	107.260 8	107.714 0	107.025 1	107.925 5
Charge/Dipole	-56.580 8	-71.739 5	-34.244 6	-8.938 1
Dipole/Dipole	-12.292 6	-10.744 9	-17.783 3	-19.537 4
Total energy	249.843 4	272.856 4	356.810 7	368.597 6

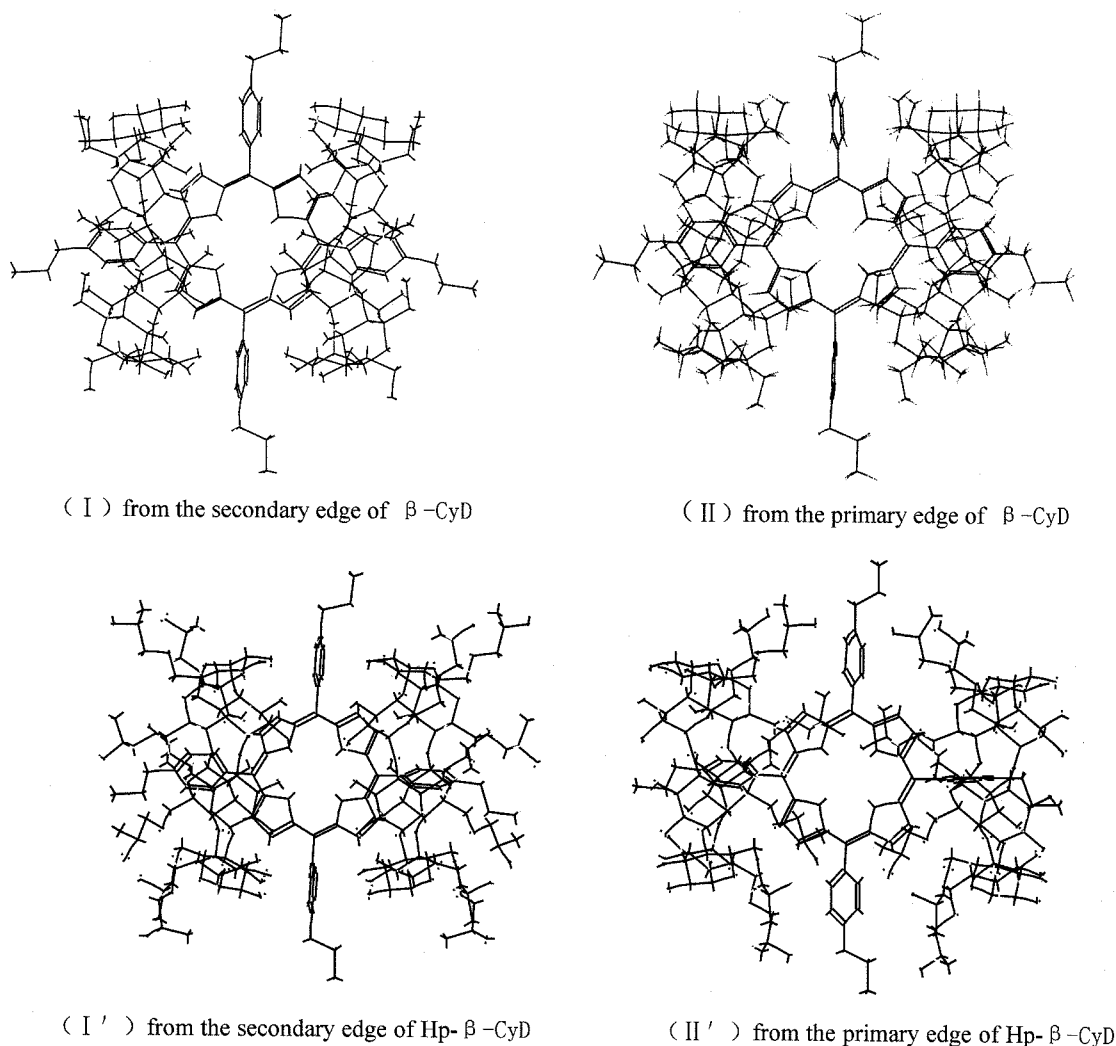


图 7  $\beta$ -CyD, Hp- $\beta$ -CyD 与 TPPyP 两种包含模式的分子模拟构型图

Fig. 7 Molecular modeling plots of two kinds of inclusion models between  $\beta$ -CyD, Hp- $\beta$ -CyD and TPPyP

## 2.2 热动力学法研究包合作用

环糊精主、客体分子间包合作用力的主要来源是分子间存在的范德华力、疏水作用力、氢键作用力等,可以采用热动力学的方法来分析包合过程,这样可以使我们的理解更加深刻.包合反应的形成常数随温度的变化而变化是重要的热动力学参数之一,进行热动力学研究的方法<sup>[10,11]</sup>主要有量热滴定法、光谱法、电位法和色谱法等.本文采用光谱法进行研究.

2.2.1 温度对包合反应的影响 在环糊精与客体分子形成包合物的过程中,温度是影响包合作用的一个重要因素.通过一系列实验研究了不同温度下 CyD-TPPyP 的包合过程,得到了不同温度下该包合物的形成常数  $K_f$ ,如图 8 所示.由图 8 可以看出,随着温度的升高,包合体系的形成常数逐渐减小,说明

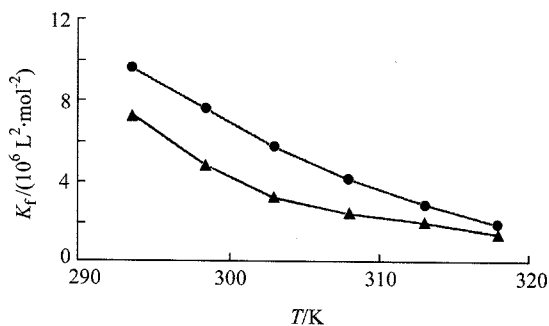


图 8 TPPyP-CyD 包合物的形成常数  $K_f$  随温度的变化

Fig. 8 Effect of temperature on the equalization constants of complexes of TPPyP-CyD

▲- $\beta$ -CyD; ●-Hp- $\beta$ -CyD

包合物可能趋于离解,客体分子又从环糊精腔内重新进入水相,包合物的稳定性降低.从作用机理上分

析,可能是由于温度升高引起分子运动加剧而导致这种现象.由此实验结果可以得出如下结论:升高温度不利用包合反应的进行.

2.2.2 热力学方法计算包合反应的熵变、焓变及自由能变化 由图 8 数据、根据范霍夫方程  $\ln K_1 = -\Delta_r H_m^\circ / (RT) + \Delta_r S_m^\circ / R$ , 将  $\ln K_1$  对  $1/T$  作图, 如图 9 所示. 由直线的截距可计算反应的熵变. 对于  $\beta$ -CyD-TPPyP 包合物, 线性回归方程为  $\ln K_1 = 5\,917.5 T^{-1} - 4.456\,8$  ( $r = 0.981$ ), 经计算得:  $\Delta_r S_m^\circ = -37.05 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 对于 Hp- $\beta$ -CyD-TPPyP 包合物, 线性回归方程为  $\ln K_1 = 6\,401.7 T^{-1} - 5.954\,9$  ( $r = 0.992\,5$ ), 经计算得:  $\Delta_r S_m^\circ = -49.51 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 根据方程:  $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_1$  可求得不同温度下的自由能变化. 再将  $\Delta_r S_m^\circ, \Delta_r G_m^\circ$  代入方程  $\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ + T\Delta_r S_m^\circ$ , 可以计算出不同温度下

包合反应的焓变, 计算结果  $\beta$ -CyD-TPPyP 包合反应的平均焓变为  $49.19 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Hp- $\beta$ -CyD-TPPyP 包合反应的平均焓变为  $53.02 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表 4 给出了  $\beta$ -CyD-TPPyP 包合物的各实验数据.

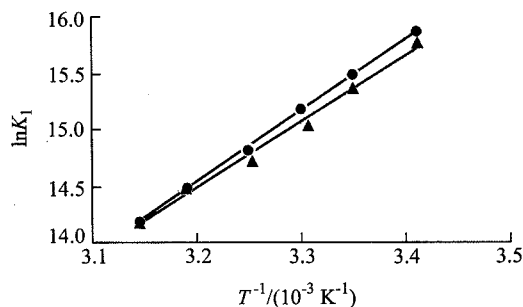


图 9 TPPyP-CyD 包合物的  $\ln K_1$  对  $1/T$  作图  
Fig.9 The curves of  $\ln K_1$  vs.  $1/T$  of complexes of TPPyP-CyD  
▲— $\beta$ -CyD; ●—Hp- $\beta$ -CyD

表 4 不同温度下 TPPyP- $\beta$ -CyD 包合物的形成常数  $K_f, \Delta_r S_m^\circ, \Delta_r G_m^\circ$  及  $\Delta_r H_m^\circ$

Table 4 Effect of temperature on  $K_f, \Delta_r S_m^\circ, \Delta_r G_m^\circ$  and  $\Delta_r H_m^\circ$  of the inclusion complex of TPPyP- $\beta$ -CyD

T/K	斜率 $\times 10^6$	截距	回归因子 $r$	$K_f / (\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$	$\Delta_r S_m^\circ / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_r G_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r H_m^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
293.5	0.746	5.479 9	0.992 6	$7.34 \times 10^6$	-37.05	-38.55	-49.42
298.5	0.801	3.832 6	0.982 8	$4.78 \times 10^6$	-37.05	-38.14	-49.20
303.0	2.011	6.466 8	0.980 2	$3.22 \times 10^6$	-37.05	-37.74	-48.97
308.0	2.430	5.729 4	0.993 0	$2.36 \times 10^6$	-37.05	-37.57	-48.98
313.0	2.508	5.007 5	0.994 7	$2.00 \times 10^6$	-37.05	-37.76	-49.36
318.0	4.431	6.182 5	0.997 9	$1.39 \times 10^6$	-37.05	-37.41	-49.19

由上表可以看出, 包合反应的  $\Delta_r H_m^\circ$  均为负值, 说明包合过程是一个放热过程;  $\Delta_r S_m^\circ$  为负值, 说明包合反应的主要驱动力是焓, 范德华力、疏水作用力以及氢键作用力等分子内识别是包合过程中有利焓变的主要来源; 计算所得  $\Delta_r G_m^\circ$  也为负值, 表明包合反应过程是一个自发过程.

此外, 以相同的方法研究了另外一种按照文献 [12] 合成的卟啉类化合物——[5-对(乙氧羰基甲氧基苯基)-10, 15, 20-(4-吡啶基)]卟啉(简称 PyPPE), 与环糊精 2:1 包合反应的热力学性质. 以  $\ln K_1$  对  $1/T$  作图, 如图 10 所示, 由直线的截距可计算反应的熵变, 对于  $\beta$ -CyD-PyPPE 包合物, 线性回归方程为  $\ln K_1 = 5\,161.2 T^{-1} - 2.566\,8$  ( $r = 0.980\,7$ ), 经计算得:  $\Delta_r S_m^\circ = -21.34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 对于 Hp- $\beta$ -CyD-PyPPE 包合物, 线性回归方程为  $\ln K_1 = 5\,507.6 T^{-1} - 3.483\,3$  ( $r = 0.973\,8$ ), 经计算得:  $\Delta_r S_m^\circ = -28.96 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . 根据前述方法进

一步计算反应的焓变, 得  $\beta$ -CyD-PyPPE 包合反应的平均焓变为  $42.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Hp- $\beta$ -CyD-PyPPE 包合反应的平均焓变为  $45.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

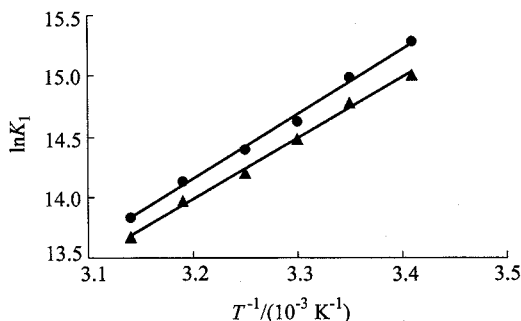


图 10 PyPPE-CyD 包合物的  $\ln K_1$  对  $1/T$  作图  
Fig.10 The curves of  $\ln K_1$  vs.  $1/T$  of complexes of PyPPE-CyD  
▲— $\beta$ -CyD; ●—Hp- $\beta$ -CyD

### 2.3 焓焓补偿曲线

焓焓补偿效应<sup>[13]</sup>用于描述一系列类似反应的

$\Delta H^\circ$ 与 $\Delta S^\circ$ 的行为,这些反应涉及到水的溶剂化过程.在环糊精的包合反应中,主、客体溶剂化的改变对包合物的稳定性起主要作用<sup>[14]</sup>.

$\Delta H^\circ$ 对 $\Delta S^\circ$ 作图,实验数据呈一定的线形相关,则直线的斜率称为补偿温度,通常在 270 ~ 400 K 之间<sup>[14]</sup>.本实验采用热动力学方法研究了 TPPyP 与 PyPPE 两种卟啉化合物同  $\beta$ -环糊精及其衍生物的包合反应,得到了反应的焓、焓值,其焓焓补偿曲线如图 11 所示,曲线呈较好的线形相关,所得体系的补偿温度为 368.3 K.

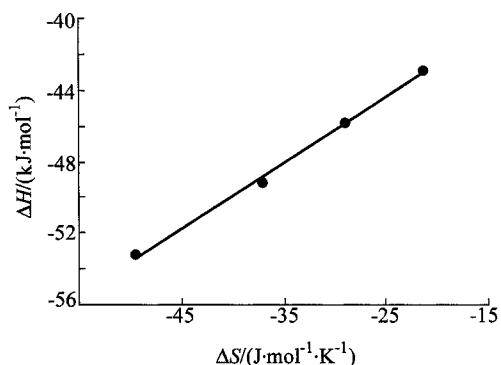


图 11 卟啉类化合物与环糊精包合物的焓焓补偿曲线

Fig. 11 The entropy - enthalpy compensation plot of the inclusion complexes of porphyrin and CyDs

### 3 结论

本文应用吸收光谱、荧光光谱法证明了包合物的形成,并求得了包合比及包合常数;应用一维、二维核磁共振实验得到了包合物的空间结构信息,即客体分子从哪个开口端进入环糊精空腔及包合位点;进而应用分子模拟实验进一步验证了以上结果.实验数据表明:对形成包合物做出贡献的主客体分子间的作用力为非 1,4 范德华力、电荷 - 偶极力和偶极 - 偶极三种作用力,其中非 1,4 范德华力起主要作用.

环糊精主客体分子包合反应有多种表征方法,而从热动力学角度探讨包合过程的研究工作相对较少,本实验用热动力学方法研究了温度变化对包合反应的影响,探讨了包合过程可能的包合机制,从热动力学角度揭示了包合反应的驱动力.实验根据范霍夫方程及相应的能量公式求出了  $\Delta_r S_m^\circ$ ,  $\Delta_r G_m^\circ$  及  $\Delta_r H_m^\circ$  等热力学参数,并绘出了焓焓补偿曲线,热动力学实验得出的结论是:升高温度不利于包合反应的进行,包合过程是一个放热的自发过程,包合反应的主要驱动力是焓,有利焓变的主要来源是分子内识别,即范德华力和疏水作用力.

致谢 本研究由席小莉、孟祥丽、钞建宾老师测定核磁共振谱,特此致谢.

本文为“庆祝邢其毅教授九十华诞暨执教六十年”征文

### References

- 1 Najai, T. J. *Inclusion Phenom.*, **1987**, 5, 29.
- 2 Bender, M. L.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry*, Springer Verlag, N. Y., **1978**.
- 3 Ribo, J. M.; Farrera, J. - A.; Valero, M. L.; Virgili, A. *Tetrahedron*, **1995**, 51(12), 3705.
- 4 a) Manka, J. S.; Lawrence, D. S. *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 7341.  
b) Manka, J. S.; Lawrence, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2440.  
c) Dick, D. L.; Rao, T. V. S.; Sukumaran, D.; Lawrence, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2664.
- 5 a) Matile, S.; Hansen, T.; Stocker, A.; Woggon, W. D. *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 1087.  
b) Hirai, H.; Toshima, N.; Fujii, Y. *Chem. Lett.*, **1983**, 643.
- 6 a) Mosseri, S.; Mialocq, J. C.; Perly, B. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 98.  
b) Mosseri, S.; Mialocq, J. C.; Perly, B.; Hambright, P. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 2196.  
c) Mosseri, S.; Mialocq, J. C.; Perly, B.; Hambright, P. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4659.  
d) Messeri, S.; Mialocq, J. C.; Perly, B. R. *Phys. Chem.*, **1992**, 32, 223.
- 7 Schneider, H. - J.; Wang, M. - X. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59(24), 7464.
- 8 Kondo, H.; Nakatani, H.; Hiromi, K. *J. Biochem.*, **1978**, 79, 393.
- 9 Xi, Z. W.; Zeng, Y. C.; Xiang, L. R.; Zhou, Z. D. *Instrumental Analysis*, Sichun University Press, Chengdu, **1992** (in Chinese).
- 10 Botsi, A.; Yannakopoulou, K.; Hadjoudis, E.; Waite, J. *Carbohydr. Res.*, **1996**, 283, 1.
- 11 Suzuk, M.; Sasaki, Y.; Szejtli, J.; Fenryvesi, E. *J. Inclusion Phenom.*, **1987**, 5, 459.
- 12 a) Little, R. G.; Anton, J. A.; Loach, P. A.; Ibers, J. A. *Heterocycl. Chem.*, **1975**, 12(2), 343.  
b) Christiane, C.; Bernadette, S. - J.; Loup, C.; Lacey, C. J.; Meunier, B. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58(10), 2913.
- 13 Lumry, R.; Rajender, S. *Biopolymers*, **1970**, 9, 1125.
- 14 Clarke, R.; Coates, J.; Lincoln, S. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1988**, 46, 205.