

多胺修饰 β -环糊精与阴离子表面活性剂的相互作用

孙焕泉¹, 刘敏², 曹绪龙³, 崔晓红³, 石静³, 郭晓轩², 陈湧², 刘育²

(1. 中国石化胜利油田分公司, 东营 257000; 2. 南开大学化学系, 元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071; 3. 胜利油田分公司地质科学研究院, 东营 257015)

摘要 采用荧光和紫外-可见光谱滴定法测定了单-[6-(氨基)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$)、单-[6-(乙二胺)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{DEN-}\beta\text{-CD}$)、单-[6-(二乙烯三胺)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{DETA-}\beta\text{-CD}$)和单-[6-(三乙烯四胺)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{TETA-}\beta\text{-CD}$)在磷酸缓冲溶液(25 °C, pH = 7.2)和碳酸缓冲溶液(25 °C, pH = 10.5)中分别与阴离子表面活性剂辛烷基磺酸钠(OAS)、癸烷基磺酸钠(TDS)和十二烷基磺酸钠(SDS)形成化学计量比为1:1的超分子配合物的稳定常数。结果表明,中性条件下多胺修饰环糊精键合3种表面活性剂客体的稳定常数可达 $2.6 \times 10^2 \sim 4.35 \times 10^4 \text{ L/mol}$,碱性条件下的键合能力则相对较弱。无论在碱性或中性条件下,主-客体键合能力都随客体分子中碳链的增长而增大。

关键词 环糊精; 光谱滴定; 阴离子表面活性剂; 超分子化学

中图分类号 O621.3; O657

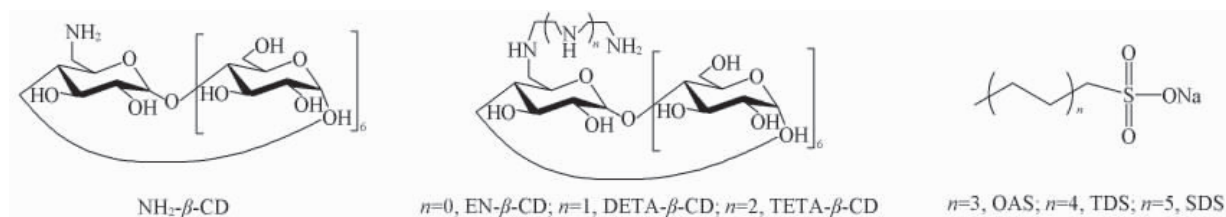
文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2011)04-0879-06

环糊精作为第二代超分子主体化合物,具有良好的水溶性和低毒性,能够选择性地与疏水分子形成包结配合物,因此被广泛应用于仿生化学和酶模型研究中^[1~4]。近年来,环糊精与表面活性剂形成包结配合物或超分子体系的研究及在食品、化工、农业、化妆品和医药等领域的应用备受关注^[5~16]。然而,该研究大多集中于天然环糊精^[17],有关修饰环糊精与表面活性剂相互作用的报道很少。相比于天然环糊精,多胺修饰环糊精不但水溶性好,而且带有正电修饰基团,可与阴离子表面活性剂表现出强的键合行为。本文选择了4种多胺修饰 β -环糊精,采用荧光和紫外-可见光谱滴定法研究了它们在中性和碱性条件下与几种阴离子表面活性剂的相互作用。

1 实验部分

参照文献[18,19]方法合成单-[6-(氨基)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$)、单-[6-(乙二胺)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{EN-}\beta\text{-CD}$)、单-[6-(二乙烯三胺)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{DETA-}\beta\text{-CD}$)和单-[6-(三乙烯四胺)-6-脱氧]- β -环糊精($\text{TETA-}\beta\text{-CD}$),结构见Scheme 1;中性红(Neutral red, NR),分析纯,日本和光公司;酚酞(PP)经乙醇重结晶后使用;辛烷基磺酸钠(OAS)和癸烷基磺酸钠(TDS),分析纯,天津科



Scheme 1 Structures of polyamine-modified β -cyclodextrins and anionic surfactants

收稿日期: 2010-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20932004)和国家重大专项(批准号: 2008ZX05011)资助.

联系人简介: 孙焕泉,男,博士,教授级高级工程师,主要从事油气田开发研究与管理工. E-mail: shq@slof.com

刘育,男,博士,教授,博士生导师,主要从事主-客体化学和超分子化学研究. E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

锐思公司; 十二烷基磺酸钠 (SDS) 经乙醇/水重结晶后使用. 用去离子水配制 $\text{pH} = 7.2$ 的 Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4 (0.025 mol/L) 和 $\text{pH} = 10.5$ 的 Na_2CO_3 - NaHCO_3 缓冲溶液 (0.025 mol/L).

Shimadzu UV-2401PC 型紫外-可见光谱仪, 采用普通石英样品池 (光程 10 mm), 以 PTC-348WI 型恒温器控制温度为 $(25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$; Varian Cary Eclipse 荧光光谱仪, 采用 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 石英池, 以 Single Cell Peltier Accessory 恒温器控制温度为 $(25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$; DDC-307 型电导率仪 (上海雷磁仪器厂); QBZY 系列全自动表面张力仪 (上海方瑞仪器有限公司).

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂的临界胶束浓度 (cmc)

在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 阴离子表面活性剂辛烷基磺酸钠 (OAS)、癸烷基磺酸钠 (TDS) 和十二烷基磺酸钠 (SDS) 的临界胶束浓度 (cmc) 分别为 0.16 , 0.043 和 0.012 mol/L ^[20]. 实验所用表面活性剂的浓度均在 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以下, 因此可推断阴离子表面活性剂均以单体形式存在.

2.2 主-客体包结配位的化学计量比

采用等摩尔连续变化法 (Job's 方法) 测定了主-客体包结配位的化学计量比. 固定主体 H 和客体 G 的总摩尔数不变, 连续改变两种组分的比例, 测量各组混合液电导率与相同条件下主体和客体自身电导率的差值 Δk , 以 Δk 对任一组分的摩尔分数作图, 即可得到主-客体包结配位的化学计量比. 以 EN- β -CD 和 TDS 的作用为例, 由图 1 可见, Job's 曲线的最大值出现在 EN- β -CD 的摩尔分数为 0.5 处, 表明主-客体间包结配位的化学计量比为 $1:1$, 与文献 [21-22] 结论一致.

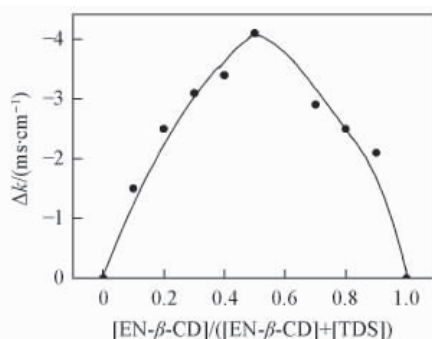


Fig. 1 Job's plot for inclusion complexation of EN- β -CD with TDS

$[\text{EN-}\beta\text{-CD}] + [\text{TDS}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3 中性条件下多胺环糊精与表面活性剂键合常数的测定

采用竞争包结法测定了中性条件下多胺修饰 β -环糊精与阴离子表面活性剂包结配位的键合常数. 因中性红 (NR) 与环糊精键合能力适中, 且其在环糊精空腔内外荧光较强, 因此选择 NR 分子作为荧光探针. 在确定了主-客体间包结配位的化学计量比为 $1:1$ 的条件下, 通过观测不同浓度的主体环糊精存在下 NR 荧光光谱的变化 ΔI_f , 根据非线性最小二乘法拟合公式^[23] 可以计算 NR 与 NH_2 - β -CD 包结配位的稳定常数. 多胺环糊精与 NR 包结配位的稳定常数 K 列于表 1 中. 图 2 为在 $\text{pH} = 7.2$ 的磷酸缓冲溶液中, 随 NH_2 - β -CD 的加入 NR 荧光光谱的变化及 NR 的分子结构.

Table 1 K values of host-guest inclusion complexation in phosphate buffer solution ($\text{pH} = 7.2$) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Host	Guest	$K/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	Host	Guest	$K/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
NH_2 - β -CD	NR	331	DETA- β -CD	NR	532
EN- β -CD	NR	812	TETA- β -CD	NR	670

固定主体环糊精和探针 NR 的浓度, 向环糊精/中性红体系中加入不同浓度的表面活性剂. 图 3 示出了主体 NH_2 - β -CD 与 NR 的混合体系中加入 OAS 的荧光光谱. 由于 NR 被 OAS 分子挤出环糊精空腔, 造成体系的荧光强度降低, 竞争过程如下式所示:



则包结配位稳定常数 (K) 可根据下式计算^[24]

$$K_s = \frac{[\text{CD}]_0 - [\text{CD}]}{[\text{CD}][[\text{OAS}]_0 - [\text{CD}]_0 + [\text{CD}]} \quad (2)$$

式中, $[\text{CD}]_0$ 为环糊精主体的初始浓度, $[\text{OAS}]_0$ 为表面活性剂客体的初始浓度, $[\text{CD}]$ 和 $[\text{OAS}]$ 分别

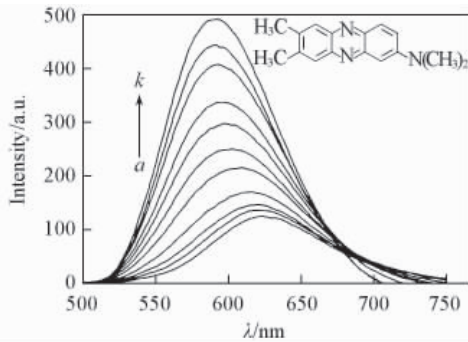


Fig. 2 Fluorescence intensity changes of NR (1.0×10^{-5} mol/L) with addition of $\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ ($0\text{--}2.5 \times 10^{-3}$ mol/L from curves *a*–*k*) in phosphate buffer solution (pH = 7.2) at 25 °C

Inset: the structure of neutral red (NR).

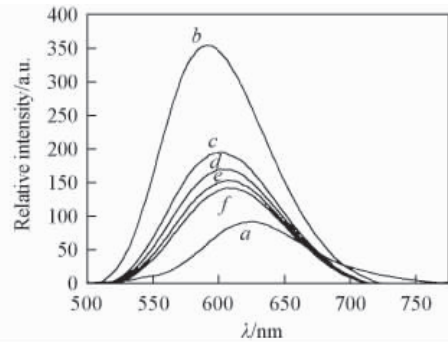


Fig. 3 Effect of $\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ and OAS on the fluorescence spectra of NR in phosphate buffer solution (pH = 7.2) at 25 °C

a. 1.0×10^{-5} mol/L NR; *b.* $a + 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L $\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$; *c*–*f.* *b* + OAS (4.5×10^{-4} – 4.0×10^{-3} mol/L).

为环糊精主体与表面活性剂客体的平衡浓度, 该方程中未知量 [CD] 可依下式求出

$$[\text{CD}] = \frac{F - F_{\text{NR}}}{K(F_{\text{CD-NR}} - F)} \quad (3)$$

式中, F_{NR} , $F_{\text{CD-NR}}$ 和 F 分别为 NR 自身的荧光强度、环糊精与 NR 混合体系的荧光强度及环糊精/中性红/表面活性剂同时存在时的荧光强度. 采用此方法计算出的环糊精主体与表面活性剂的包结配位稳定常数 (K_s) 及相应的自由能变化 (ΔG^0) 列于表 2.

Table 2 Complex stability constants (K_s) and Gibbs free energy change ($-\Delta G^0$) for 1:1 inclusion complexation of surfactant guests with host CDs in phosphate buffer solution (pH = 7.2) at 25 °C

Host	Guest	$K/(L \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg[K/(L \cdot \text{mol}^{-1})]$	$-\Delta G^0/(kJ \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$	OAS	262	2.42	13.80
	TDS	3731	3.57	20.39
	SDS	9142	3.96	22.61
$\text{EN-}\beta\text{-CD}$	OAS	2559	3.41	19.45
	TDS	19200	4.28	24.45
	SDS	43534	4.64	26.48
$\text{DETA-}\beta\text{-CD}$	OAS	400	2.60	14.85
	TDS	4723	3.67	20.97
	SDS	13578	4.13	23.59
$\text{TETA-}\beta\text{-CD}$	OAS	1279	3.11	17.73
	TDS	3980	3.60	20.55
	SDS	23929	4.38	24.99

在控制实验中, 固定 NR 的浓度, 向溶液中加入不同浓度的表面活性剂客体. NR 在 620 nm 处的荧光强度基本无变化, 说明 NR 与客体表面活性剂之间无相互作用.

2.4 碱性条件下多胺环糊精与表面活性剂键合常数的测定

在碳酸缓冲溶液 (pH = 10.5) 中, 以酚酞 (PP) 为探针, 采用竞争包结法测定了多胺环糊精与阴离子表面活性剂包结配位的键合常数^[25]. 通过观测不同浓度的主体环糊精存在下 PP 光谱的变化 ΔA , 根据非线性最小二乘法拟合公式计算出环糊精与 PP 包结配位的稳定常数 (K), 结果列于表 3.

固定主体环糊精和 PP 的浓度, 向环糊精/PP 体系中加入不同浓度的表面活性剂. 图 4 示出了主体 $\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ 与酚酞的混合体系中加入 OAS 的紫外光谱及探针 PP 的结构. 可见, 表面活性剂分子的加入使得 PP 被逐出环糊精空腔, 造成体系的紫外吸收强度升高.

Table 3 K_s values of host-guest inclusion complexation in carbonic acid buffer solution (pH = 10.5) at 25 °C

Host	Guest	$K/(L \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$	PP	10250
$\text{EDA-}\beta\text{-CD}$	PP	11030
$\text{DETA-}\beta\text{-CD}$	PP	11060
$\text{TETA-}\beta\text{-CD}$	PP	14190

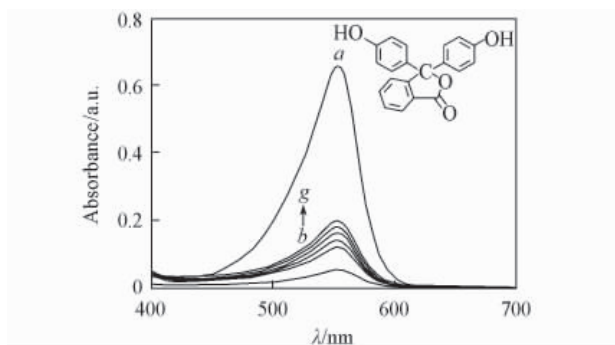


Fig. 4 Effect of $\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ and OAS on the UV-Vis spectra of phenolphthalein in carbonic acid buffer solution (pH = 10.5) at 25 °C

Inset: the structure of phenolphthalein. a . 3.0×10^{-5} mol/L

phenolphthalein; b . $a + 4.5 \times 10^{-4}$ mol/L $\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$;

$c\text{--}g$: $b + \text{OAS}$ (4.5×10^{-4} — 4.0×10^{-3} mol/L).

在控制实验中, PP 的紫外光谱中 550 nm 处的吸光度并不随 OAS 的加入而变化. 因此, 当混合体系中同时存在环糊精主体与 PP 之间及环糊精主体与表面活性剂客体分子间的平衡时, 环糊精主体与表面活性剂客体的配位稳定常数 (K_s) 可根据以下方程计算:

$$K_s = \frac{c_0 - c - (a_0 - a)}{c [b_0 - (c_0 - c) + (a_0 - a)]} \quad (4)$$

$$a = a_0 - \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon} = \frac{\Delta A_\infty - \Delta A}{\Delta \varepsilon} \quad (5)$$

$$c = \frac{a_0 - a}{K \cdot a} \quad (6)$$

式中, a_0 , b_0 和 c_0 分别为 PP、表面活性剂客体及环糊精主体的初始浓度; a , b 和 c 分别为它们的平衡浓度; ΔA_∞ 为 PP 与环糊精形成配合物前后吸光度的差别, 即 $\Delta A_\infty = \Delta \varepsilon a_0$. 测得的环糊精与表面活性剂客体分子的配位稳定常数 (K_s) 及相应的自由能变化值 ($-\Delta G^0$) 列于表 4.

Table 4 Complex stability constants (K_s) and Gibbs free energy change ($-\Delta G^0$) for 1:1 inclusion complexation of surfactant guests with host CDs in carbonic acid buffer solution (pH = 10.5) at 25 °C

Host	Guest	$K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg [K_s / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})]$	$-\Delta G^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_2\text{-}\beta\text{-CD}$	OAS	152	2.18	12.45
	TDS	1543	3.19	18.20
	SDS	6670	3.82	21.83
$\text{EN-}\beta\text{-CD}$	OAS	1370	3.14	14.66
	TDS	7360	3.87	22.07
	SDS	10500	4.02	22.95
$\text{DETA-}\beta\text{-CD}$	OAS	247	2.39	13.66
	TDS	2200	3.34	19.08
	SDS	10700	4.03	23.00
$\text{TETA-}\beta\text{-CD}$	OAS	798	2.90	16.56
	TDS	2336	3.37	19.23
	SDS	14189	4.15	23.70

2.5 键合模式

采用二维核磁方法研究了环糊精主体与表面活性剂客体之间的键合模式. 图 5(A) 为 $\text{EN-}\beta\text{-CD}$ 与

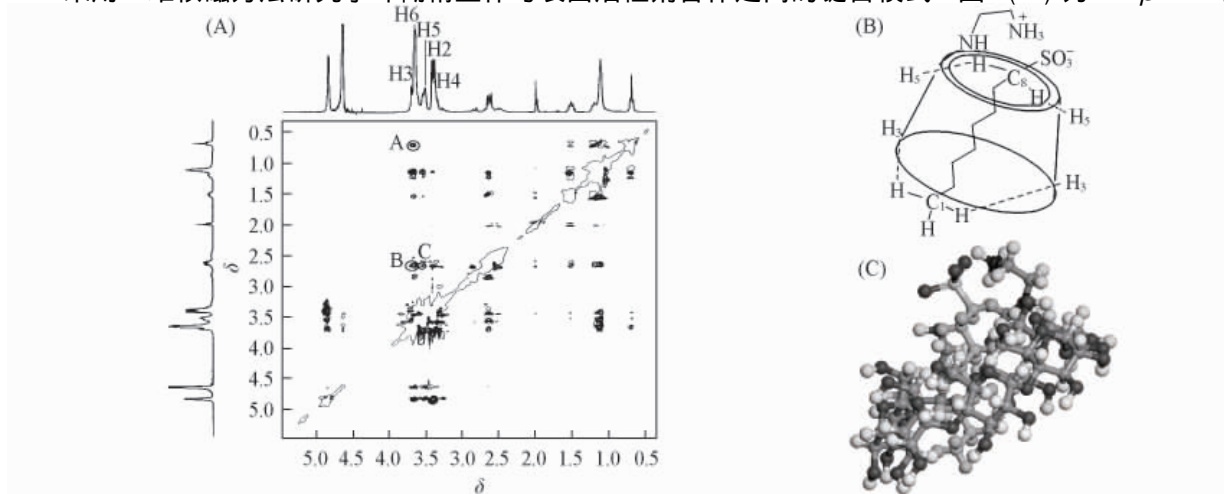


Fig. 5 ROESY spectrum of $\text{EN-}\beta\text{-CD}/\text{OAS}$ complex in D_2O (A), possible binding mode (B) and Skeleton scheme of complex of $\text{EN-}\beta\text{-CD}$ with OAS from MD simulations (C)

OAS 包结配位的 ROESY 波谱图. 可见, 峰 A 对应于环糊精空腔内的 3 位氢与 OAS 的 1 位甲基氢的 NOE 相关, 峰 B 和峰 C 分别对应于环糊精空腔内 5 位和 6 位氢与 OAS 的 8 位氢的 NOE 相关. 由此可以推断 OAS 包结进入了环糊精空腔, 且其磺酸根阴离子位于环糊精的小口端. 其键合模式如图 5(B) 所示. 在此基础上, 进一步用分子动力学模拟的方法对主-客体之间的键合模式进行了确认. 结果表明, 在包合物稳定存在的条件下, 其键合模式与用二维核磁推测的结果是一致的 [图 5(C)].

2.6 键合能力

环糊精的空腔具有疏水性, 在与客体分子包结配位时, 主-客体之间疏水性的匹配对主-客体键合常数 and 选择性具有重要影响. 由表 2 和表 4 数据可见, 对于具有不同长度疏水链的磺酸盐型阴离子表面活性剂客体, 与多胺环糊精主体键合能力的强弱顺序为: 十二烷基磺酸钠 > 癸烷基磺酸钠 > 辛烷基磺酸钠, 即键合能力随表面活性剂客体疏水链的加长而逐渐升高. 例如, 在中性条件下, 多胺环糊精主体对辛烷基磺酸钠的键合常数为 $2.6 \times 10^2 \sim 2.6 \times 10^3$ L/mol, 当表面活性剂客体疏水链增加 2 个 $-\text{CH}_2-$ 单元后, 键合常数升高至 $3.7 \times 10^3 \sim 1.9 \times 10^4$ L/mol. 而当表面活性剂客体疏水链再增加 2 个 $-\text{CH}_2-$ 单元后, 键合常数进一步升高至 $9.1 \times 10^3 \sim 4.4 \times 10^4$ L/mol. 在碱性条件下, 主-客体键合常数也显示出同样的变化规律. 这是由于随着表面活性剂客体烷基链长度的增加, 其疏水性也随之提高, 从而导致表面活性剂客体分子与环糊精空腔之间产生更强的疏水相互作用. 此现象表明, 主-客体间的疏水相互作用是二者包结配位的主要驱动力. 客体分子中的磺酸基与环糊精空腔边缘的羟基及侧臂胺基之间的氢键相互作用也在主-客体间的包结配位过程中起到重要作用.

在比较不同 pH 值下主-客体键合能力时发现, 中性条件下多胺修饰环糊精对表面活性剂客体的键合能力明显高于碱性条件下的键合能力. 一种可能的原因是, 碱性条件下, 多胺环糊精的侧臂会自包结进入环糊精空腔, 且多胺侧臂越长, 自包结的趋势越明显^[26], 这就对表面活性剂客体分子进入环糊精空腔造成了较大的位阻, 从而不利于主-客体的键合. 在中性条件下, 主体环糊精侧臂上的胺基部分质子化并移出环糊精空腔^[27-28], 减少了对表面活性剂客体进入环糊精空腔的阻力. 另一方面, 表面活性剂的磺酸基以磺酸根阴离子形式存在, 能够与多胺环糊精上质子化的胺基发生静电相互作用, 从而导致中性条件下多胺修饰环糊精对表面活性剂客体更强的键合能力.

3 结 论

以紫外-可见光谱、荧光光谱和二维核磁为手段, 利用竞争包结法研究了不同 pH 值条件下几种多胺修饰环糊精与具有不同长度疏水烷基链的磺酸盐型阴离子表面活性剂之间的键合行为和稳定常数. 结果表明, 随着表面活性剂疏水烷基链的增长, 多胺环糊精与客体的键合能力逐渐增强. 而多胺环糊精在中性条件下键合磺酸盐型阴离子表面活性剂的能力明显强于碱性条件下的键合能力.

参 考 文 献

- [1] Bender M. L., Komiyama M. Cyclodextrin Chemistry [M], Berlin: Springer, 1978: 28—33
- [2] Harada A.; Ed.: Semlyen J. A. Large Ring Molecules [M], Chichester: Wiley & Sons, 1996: 407—432
- [3] Szejtli J., Osa T. Cyclodextrins, Comprehensive Supramolecular Chemistry [M], Oxford: Pergamon, 1996: 3
- [4] Szejtli J. Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes [M], Budapest: Akademiai Kiado, 1982: 204—232
- [5] van Dongen S. F. M., de Hoog H. P. M., Peters R. J. R. W., Nallani M., Nolte R. J. M., van Hest J. C. M. Chem. Rev. [J], 2009, **109**: 6212—6274
- [6] Jing B., Chen X., Wang X. D., Yang C. J., Xie Y. Z., Qiu H. Y. Chem. Eur. J. [J], 2007, **13**: 9137—9142
- [7] Wang Y. P., Ma N., Wang Z. Q., Zhang X. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2007, **46**: 2823—2826
- [8] Zeng J. G., Shi K. Y., Zhang Y. Y., Sun X. H., Zhang B. L., Wan P. B., Jiang Y. G., Wang Y. P., Wang Z. Q., Zhang X. Chem. Commun. [J], 2008: 3753—3755
- [9] Park C., Lee I. H., Song Y., Rhue M., Kim C. Proc. Natl. Acad. USA [J], 2006, **103**: 1199—1203
- [10] Zhou J., Tao F. G., Jiang M. Langmuir [J], 2007, **23**: 12791—12791
- [11] Wang C. Z., Gao Q., Huang J. B. Langmuir [J], 2003, **19**: 3757—3761
- [12] Zhang H. C., Shen J., Liu Z. N., Bai Y., An W., Hao A. Y. Carbohydr. Res. [J], 2009, **344**: 2028—2035

- [13] Zhang H. C. , An W. , Liu Z. N. , Hao A. Y. , Hao J. C. , Shen J. , Zhao X. H. , Sun H. Y. , Sun L. Z. . Carbohydr. Res. [J] , 2010 , **345**: 87—96
- [14] Wang Y. P. , Xu H. P. , Zhang X. . Adv. Mater. [J] , 2009 , **21**: 2849—2864
- [15] Wan P. B. , Jiang Y. G. , Wang Y. P. , Wang Z. Q. , Zhang X. . Chem. Commun. [J] , 2008: 5710—5712
- [16] REN Shen-Dong(任申冬) , CHEN Dao-Yong(陈道勇) , JIANG Ming(江明) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2010 , **31**(1) : 167—171
- [17] PANG Jin-Yu(庞瑾瑜) , XU Gui-Ying(徐桂英) , BAI Yan(白燕) , ZHAO Tan-Tao(赵涛涛) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2009 , **30**(4) : 735—740
- [18] Liu Y. , You C. C. , Li B. . Chem. Eur. J. [J] , 2001 , **7**: 1281—1288
- [19] Hamasaki K. , Ikeda H. , Nakamura A. , Ueno A. , Toda F. , Suzuki I. , Osa T. . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1993 , **115**: 5035—5040
- [20] Rosen M. J. . Surfactants and Interfacial Phenomena[M] , Hoboken: John Wiley & Sons Inc. , 2004: 122—123
- [21] Chen X. M. , Yang H. Y. , He P. S. . Chin. J. Chem. Phys. [J] , 2009 , **22**: 541—544
- [22] Eli W. J. , Chen W. H. , Xue Q. J. . J. Chem. Thermodyn. [J] , 1999 , **31**: 1283—1296
- [23] Liu Y. , Han B. H. , Zhang H. Y. . Curr. Org. Chem. [J] , 2004 , **8**: 35—46
- [24] Zhu X. S. , Sun J. , Wu J. . Talanta [J] , 2007 , **72**: 237—242
- [25] YOU Chang-Cheng(尤长城) , ZHAO Yan-Li(赵彦利) , LIU Yu(刘育) . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2001 , **22**(2) : 218—222
- [26] YOU Chang-Cheng(尤长城) , ZHANG Min(张旻) , LIU Yu(刘育) . Acta Chim. Sinica(化学学报) [J] , 2000 , **58**: 338—342
- [27] Alcalde M. A. , Gancedo C. , Jover A. , Carrazana J. , Soto V. H. , Meijide F. , Vázquez T. . J. Phys. Chem. B [J] , 2006 , **110**: 13399—13404
- [28] May B. L. , Kean S. D. , Easton C. J. , Lincoln S. F. . J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 1 [J] , 1997: 3157—3160

Interactions Between Polyamine-modified β -Cyclodextrins and Anionic Surfactants

SUN Huan-Quan^{1*} , LIU Min² , CAO Xu-Long³ , CUI Xiao-Hong³ , SHI Jing³ ,
GUO XIAO-Xuan² , CHEN Yong² , LIU Yu^{2*}

(1. Shengli Oilfield Company , SINOPEC , Dongying 257000 , China; 2. State Key Laboratory of
Elemento-Organic Chemistry , Department of Chemistry , Nankai University , Tianjin 300071 , China;

3. Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield Company , SINOPEC , Dongying 257015 , China)

Abstract The binding constants between several polyamine-modified β -cyclodextrins , *i. e.* , mono(6-amino-6-deoxy) β -cyclodextrin (NH₂- β -CD) , mono [6-(ethylenediamino) -6-deoxy] β -cyclodextrin (EN- β -CD) , mono [6-(diethylenetriamino) -6-deoxy] β -cyclodextrin(DETA- β -CD) , mono [6-(triethylene tetraamino) -6-deoxy] β -cyclodextrin(TETA- β -CD) and three anionic surfactants (C_nH_{2n+1}SO₃Na: n = 8 , OAS; n = 10 , TDS; n = 12 , SDS) in phosphate buffer solution(25 °C , pH = 7. 2) and carbonic acid buffer solution(25 °C , pH = 10. 5) were measured by the methods of UV-Vis and fluorescence spectroscopy titration using phenolphthalein and neutral red as spectral probes. The 1:1 stoichiometry of hosts and guests was validated by Job's experiments , and the inclusion modes were determined by 2D NMR spectroscopy. The obtained results show that the binding constants between polyamine-modified β -cyclodextrins and anion surfactants were in the region of 2. 6 × 10²—4. 35 × 10⁴ L/mol in neutral condition , whereas in basic condition the binding would become weaker(1. 5 × 10²—1. 42 × 10⁴ L/mol) . In both of two pH conditions , the binding ability became much stronger with increasing the carbon number of anionic surfactants. The different binding abilities can be derived from the cooperative effect of hydrophobic , electrostatic and hydrogen bonding interactions.

Keywords Cyclodextrin; Spectroscopy titration; Anionic surfactant; Supramolecular chemistry

(Ed. : H , J , K)