

1996-11-28

Electrochemical Study and Application of Cyclodextrin and its Inclusion Complexes

Shuqin Liu

Zhimin Liu

Jinghao Pan

Recommended Citation

Shuqin Liu, Zhimin Liu, Jinghao Pan. Electrochemical Study and Application of Cyclodextrin and its Inclusion Complexes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(4): Article 11.

DOI: 10.61558/2993-074X.3090

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss4/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

环糊精及其包结物的电化学研究及应用

刘淑琴 刘志敏 潘景浩*

(山西大学化学系,太原 030006)

摘要 本文概述了近年来环糊精及其包结物的电化学研究及应用,同时介绍了我们实验室开展的关于环糊精电化学研究的一些工作.

关键词 环糊精,环糊精包结物,电化学

超分子化学的研究是热门课题,发展迅速.环糊精(Cyclodextrin,简称CD)由于其特有的空腔结构以及内疏水、外亲水的化学性质,从而在医药、食品、环保、有机合成和分析化学等领域中得到广泛的应用.CD用于电化学仅限于带有电活性官能团的化合物,且文献报导较少.而许多研究表明:电化学方法特别是极谱伏安法适用于水溶液体系中CD及其包结物许多基本问题的研究.因此,环糊精用于电化学、电化学分析还亟待研究和开发.Bersier^[1]1991年曾综述了环糊精在电化学方面的进展.本文则是着重对近年来CD及其包结物的电化学研究及应用作一概述,同时介绍我们实验室关于CD电化学研究的一些工作.

Cramer^[2]早在1953年就报导过,把CD加入亚甲基蓝水溶液体系中,能够导致其氧化还原电位在pH 7.0及8.0分别增加0.043 V和0.048 V. Jone and Parr^[3]研究了-CD对甲基、乙基、丁基水杨酸酯极谱还原中峰电流及半波电位的影响.包结物的结构引起水杨酸酯峰电流的下降及半波电位的负移,电位的变化观察顺序为:乙基 > 丙基 > 丁基.这是包结物结构引起的电子重新分布的结果,它反映了这些酯与-CD形成包结物的倾向.紧跟着这些研究,大量作用用来研究CD及其包结物的电化学行为,并用各种电化学方法测定了包结物的包结常数.

Kenji等^[4]用循环伏安法研究了-CD在水中电化学反应产生的二氰基苯阴离子的包结作用及稳定性.Martre. A. M^[5]考察了非水介质中CD对乙酰丙酮二聚体的非对称诱导作用.Takamura等^[6]用循环伏安法研究了氯丙嗪(CPZ)-CD包结物的电化学氧化行为.CPZ-CD包结物在磷酸盐缓冲溶液中的伏安图有三个氧化峰,峰电位分别为+0.65、+0.90和+1.10 V (vs. SCE).第一个峰的产生归因于CPZ-CPZ⁺的氧化;第二个峰归因于CPZ阳离子磷酸盐的氧化;第三个峰是由于氯丙嗪亚砷-CD包结物的进一步氧化形成的.包结物的形成导致第一峰的峰电流下降,峰电位正移,且峰电位的移动与CPZ-CD包结物的稳定性相一致:-CD > -CD > -CD,而对第二峰及第三峰无影响.因此,-CD可以阻止CPZ的第一步氧化过程,从而防止CPZ光解.

基于测定扩散系数的极谱伏安法已用来研究CD包结物,并且证明是测定包结常数(100

Ks 2000)的有效手段^[7]. Ks 值的准确度依赖于包结物的稳定性及客体分子与包结物扩散系数之比. Taraszewska 等^[8]根据此法测定了三种硝基苯异构体与 CD 的包结常数. Matsui^[9]首次运用循环伏安法测定 CD 包结物的包结常数,以后这种方法又用来研究水溶液中 β -CD 与甲基, β -CD 与二茂铁^[10]、二茂铁羧酸^[11]以及 DMSO 介质中 β -CD 与二茂铁的包结作用^[12]. Choi^[13]用脉冲极谱法测定了 β -CD 与苯甲酸的包结常数. 国内董绍俊等^[14]提出了循环伏安电位电流法测定包结常数的方法;李培之^[15]应用电流法测定了 β -CD 与硝基药物的包结常数. 我们实验室刘淑琴等^[16,17]用电流法测定比较了 β -CD 和 HP- β -CD(羟丙基- β -CD)与碱性染料、及硝基药物的包结常数,发现 HP- β -CD 比 β -CD 的包结常数大十几到几十倍,如表 1 所示. 刘志敏等^[18]用示波极谱法考察了 CD 与十六烷基吡啶的包结作用,据导数峰电流的变化找出了 β -CD 的定量分析方法. 运用极谱及伏安法研究 CD 包结物,CD 相对于客体浓度应大大过量,保证客体分子到电位的迁移过程受扩散控制.

表 1 包结常数

Tab. 1 The constants determined

CD	甲基紫	乙基紫	结晶紫	碘绿	孔雀绿
β -CD	900	2136	3054	1295	605
β -CD(无乙醇)	717	2041	2751	1732	-
HP- β -CD(D=0.486)	21992	10910	14780	2485	8676
HP- β -CD(D=0.968)	38930	18390	-	13470	4248

此外,已知有一此气体能与 CD 形成固态包结物,但溶于水中气体便被释放逸出. Martre 等^[19]根据此用循环伏安法测定了 β -CD 与氧气包结物中的含氧量.

CD 不能形成直流极谱波,在循环伏安图中表现出吸附及脱附峰,证明了吸附过程^[9]. 由于 CD 及包结物的吸附,汞的表面张力降低,降落时间下降^[20]. 详细的研究表明 CD 的吸附依赖于所提供的电极电位,而且这种吸附表现出很复杂的特征,这些都归因于吸附态的重新定向效应及 CD 的二维冷凝(condensation). 在不太负的电位下,CD 分子的空腔与电极表面垂直定向;而在比较负的电位下,定向于平行和垂直之间^[21]. 我们实验中发现 HP- β -CD 在电极表面具有较 β -CD 强的吸附能力.

吸附效应可以用于 CD 的定量分析. Yamaguchi^[22]为了对痕量的 β -CD 进行定量测定,研究了极谱氧波上的 CD 效应. 基于 CD 能与亚油酸形成配合物的非直接极谱法已经由 Laakso et al 提出,这种方法已经用来分析 CD 及淀粉,淀粉降解酶混合物中的 CD^[23]. 我们实验室刘志敏等^[24]用电毛细管曲线和计时库仑法研究了 CD 及其包结物在汞电极上的吸附性质,根据吸附量对 CD 作了定量分析. 这些研究及其它一些调查表明,电化学方法特别是极谱法及伏安法适用于水溶液体系中 CD 与电活性分子包结现象的研究.

近来,有人已尝试用 CD 包结配合物引起的高选择性来作电活性客体的极谱及伏安分析.

Matsue 等^[25]已研制了一种聚全氟代磺酸覆盖电极的区域选择性电极体系. 这种体系也是基于 CD 配合物的,用来测定 p-硝基苯酚存在下的 o-硝基苯酚. p-硝基苯酚在 β -CD 溶液中

的区域选择性电极上产生小的信号,而 β -CD 对 *o*-硝基苯酚的影响很小. 这个体系对 *o*-硝基苯酚的灵敏度是对 *p*-硝基苯酚灵敏度的 33 倍. 因此可以在其对位异构体的存在下对 *o*-硝基苯酚进行准确测定. 在有这种电极存在的 β -CD 水溶液体系中也进行 *o*-硝基苯酚衍生物的种类选择伏安法测定. Tomokazu Matsue^[26]利用 β -CD 修饰电极进行苯甲醚的选择性氯化作用,经修饰后的石墨电极对对位产物的形成具有优越的选择性.

基于主-客体分子识别能力的伏安传感器对阴离子也有响应,这种电极最近由 Nagase 提出^[27]. 伏安传感器用疏水 CD 聚胺膜装配而成,阴离子通过 Langmar-Blodgett 方法直接沉积在客体 C 电极上. 大环聚胺及 CD 聚胺能够以多质子化的形式与阴离子客体相键合,用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$ 作标记离子时,伏安法对阴离子客体的响应表现为峰高的下降,对邻苯二甲酸盐异构体的选择性顺序为: $M > P > O$, 这种选择性可能是由于 CD 空腔内主客体的相互作用引起的.

Tamagoki 等^[28]用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 Fe^{2+} 作为标记电活性物质研究了涂有一层 CD 衍生物的金电极的响应情况. Bates 等^[29-31]研究了一系列辛基化 CD 作为活性物质的离子选择电极,可选择性地识别离子,辛基化的 β -CD 被用在电位选择电极上来测量血清阳离子存在下麻黄碱的对映异构^[32-34],辛基化的 β -CD 修饰电极可用来测定体内乙酰胆碱的含量. Katakya 等^[35]报导一种基于亲脂性的烷基化环糊精修饰的电极对胍离子有很好的响应. Hezron Mwakibete 等^[36-37]报导了一种药膜选择电极,用来测定药物和 β -CD 的包结常数. CD 除了在电化学传感器上广泛应用外,还可用作气体传感器,带味气体在很低浓度时即可被检测出来^[38].

Diaz 等^[39,40]用电导法测定了 CD 与表面活性剂 $\text{C}_{16}\text{VBr}_2$ 、 $\text{C}_{18}\text{VBr}_2$ 的包结常数,并用循环伏安法,可见光谱、荧光光谱和表面张力等技术进行了验证. 伏安法研究表明,包结物形成时,表面活性剂阳离子的疏水端深入到 β -CD 空腔内,可以抑制阳离子的聚合而 β -CD 没有此效应. 因此,在 β -CD 存在下,阳离子的第一步还原过程表现为可逆的受扩散控制的伏安行为.

Gelb 等^[41]曾用普通 pH 电位法研究了水溶液中 β -CD、 α -CD 与无机阴离子例如: ClO_4^- 、 SCN^- 、 I^- 、 Br^- 、 NO_3^- 及 IO_3^- 的包结作用并测定了它们的包结常数. 当这些离子与 CD 包结后,CD 就会影响原有 HB/B 平衡,从而引起 pH 值的改变. Georges 等^[42]用钠离子选择电极研究了 CD 与十二烷基磺酸钠(SDS)的包结作用. 关于用客体离子选择电极研究 CD 与药物及有机化合物包结形为的文章近期也有报导^[43,44].

我们实验室古俊、潘景浩等首次以库仑滴定法研究 CD 与药物的包结作用.

Electrochemical Study and Application of Cyclodextrin and its Inclusion Complexes

Liu Shuqin Liu Zhimin Pan Jinghao

(Dept. of Chem., Shanxi Univ., Taiyuan 030006)

Abstract The electrochemical investigation and application of cyclodextrin and its in-

clusion complexes in recent years were reviewed. Studies on electrochemical behaviour of cyclodextrin inclusion complexes in our laboratory were introduced.

Key words Cyclodextrin, Cyclodextrin inclusion complexes, Electrochemistry

References

- 1 Bersier P M et al. Electrochemistry of cyclodextrins and cyclodextrin inclusion complexes. *Electroanalysis*, 1991, 3:443
- 2 Cramer F. Oxidation-reduction potentials of inclusion compounds. *Chem. Ber.*, 1953, 86:1 582
- 3 Fones S P et al. Polarographic detection of beta-CD in inclusion complexes. *J. Pharm.*, 1986, 33:105
- 4 Kenji, Kano. Inclusion and stabilization of electrochemically generated anion radicals of dicyanobenzenes by cyclodextrins in water. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112:8 645 ~ 8 949
- 5 Martre. A. M. Electrochemistry in the presence of CD-V. *Electrochim Acta*, 1991, 36(13):1 911 ~ 1 914
- 6 Kiyoko, Takamura. Electrochemical oxidation of chlorpromazine-cyclodextrin inclusion complexes. *Chem. Pharm. Bull.*, 1984, 32(93):839 ~ 845
- 7 Osa T et al. Cyclodextrin-nitrophenol systems studied by polarography. *Heterocycles*, 1977, 6:1 833
- 8 Taraszewska J. Inclusion complexes of isomeric chloronitrobenzenes with α - and β -CD studied by polarography. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, 1987, 226(1 ~ 2):137 ~ 146
- 9 Matsui Y et al. The adsorption of α - and β -CD on the dropping mercury electrode in an aqueous solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, 48:3 446
- 10 Strelets v v. Electrochemistry of inclusion complexes of organometallics. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, 1991, 310(1 ~ 2):179 ~ 86
- 11 Matsue T et al. Oxidation of ferrocenecarboxylic acid in the presence of β -CD. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107:3 411
- 12 Matsue T et al. Cyclic voltammetric determination of formation constants of ferrocene-cyclodextrin complex in dimethyl sulfoxide by using digital simulation. *Denki Kagaku*, 1985, 53:508
- 13 Choi, Hee Sook. Determination of dissociation constants of selected CD-benzaldehyde inclusion complexes using pulse polarography. *Pharm. Res.*, 1992, 9(4):582 ~ 584
- 14 董绍俊等. 环糊精包结物的循环伏安法研究. *化学学报*, 1988, 46:335 ~ 339
- 15 李培之等. 循环伏安法研究硝基药物的 β -环糊精包含络合物. *分析化学*, 1994, 22(1):58 ~ 60
- 16 刘淑琴, 樊惠芝, 潘景浩. 硝基苯甲酸异构体-环糊精包结物的电化学行为. 中国化学会, 华北地区化学会第六届年会, 保定:1996年7月
- 17 刘淑琴, 樊惠芝, 潘景浩. 环糊精对碱性染料电化学性质的影响. 中国化学会, 中国金属学会、中国仪器仪表学会, 第六届全国电分析化学学术会议论文, 青岛:1996年9月
- 18 刘志敏, 樊惠芝, 潘景浩. 环糊精对十六烷基吡啶电化学行为的影响. 中国化学会, 中国金属学会、中国仪器仪表学会, 第六届全国电分析化学学术会议论文, 青岛:1996年9月
- 19 Martre A M et al. Cyclodextrin host guest inclusion complexes. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 281:279
- 20 Zofia Borkowska. The adsorption of β -CD on a dropping mercury electrode from aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 246:423 ~ 431

- 21 Robert K, Jaawworski. Adsorption of α , β , and γ -CD on mercury electrodes from 1M sodium perchlorate and 0.5M disodium sulfate aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 252:425 ~ 440
- 22 Yamaguchi S. Effect of cyclodextrin on the polarographic wave of oxygen. *Nippon Kagaku Kaisbi.*, 1975, 3: 562
- 23 Laakso S. A polarographic CD assay based on linoleate-CD complex formation in a lipoxygenase reaction. *Starck/ Starke*, 1984, 36:432
- 24 刘志敏, 王志花, 潘景浩. 环糊精包结物在不同介质中的吸附效应. 中国化学会, 华北地区化学会第六届年会, 保定:1996年7月
- 25 Matsue et al. Selective electrolysis on a poly (Perfluoro-sulfonic acid)-coated electrode. *Anal. Chem.*, 1988, 58:2 096 ~ 2 097
- 26 Matsue et al. Selective chlorination with a CD-modified electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126(3):500 ~ 501
- 27 Nagase S, Kataoka A. Voltammetric anion responsive sensors based on modulation of ion permeability through Langmuir-Blodgett films containing synthetic anion receptors. *Anal. Chem.*, 1990, 62:1 252
- 28 Tamagoki et al. Electrochemical response of gold electrodes coated with a monolayer of CD thio derivatives. *Chem. Express.*, 1991, 6(9):695 ~ 698
- 29 Paul s. Bates et al. Selective binding and detection of Onium ions by lipophilic neutral cyclodextrins. *J. Chem. Soc. Chemical Communications*, 1993, 8:691
- 30 邹子亚, 卡特基. R. 离子选择电极. 化学传感器, 1995, 15(1):9
- 31 Paul s Bates et al. Functionalized CDs as potentiometric sensors for onium ions. *Analyst*, 1994, 119(2):181
- 32 Paul s Bates et al. A chiral sensor based on a peroctylated γ -cyclodextrin. *J. Chem. Soc. Chemical Communications*, 1992, (2):153
- 33 Paul s Bates et al. Functionalized α -cyclodextrins as potentiometric chiral sensors. *Analyst*, 1992, 117(8):1 313
- 34 Paul s Bates et al. Chiral sensors based on lipophilic cyclodextrins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1994, (4):669
- 35 Ritu Katakya et al. Selective binding and sensing of guanidium ions by lipophilic cyclodextrins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1994, (12):2 881
- 36 Mwakibete H et al. Electrochemical studies of cationic drug inclusion complexes with α and β -CD. *J. Inclusion Phenom Mol. Recognit. Chem.*, 1991, 10(4):497
- 37 Takisawa N et al. Interaction of AMF drugs with CDs. *Colloid Polym. Sci.*, 1993, 271(50):499
- 38 Sensors for gases with odors. *Jpn Kokai Tokyo Koho*, JP 04, 313 047, [92, 313, 047], 05. 1992-11
- 39 Miyajima K. Interaction of short-chain alkylammonium salts with cyclodextrins in aqueous solutions. *Chem. Pharm. Bull.*, 1987, 35(1):389 ~ 393
- 40 Diaz A. Complexation of redox-active surfactants by cyclodextrins. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:3 537 ~ 3 542
- 41 Gelb R I. Cycloamylose complexation of inorganic. *J. Phys. Chem.*, 1983, 87:3 349
- 42 Georges J. An electrochemical study of mixed solutions of β -CD and sodium dodecyl-sulfate. *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 118:192
- 43 Valsami, Georgia. N. Binding studies of ions with cyclodextrins using ion-selective electrode. *J. Pharm. Sci.*, 1990, 79(12):1 087 ~ 1 094
- 44 Valsami, Georgia. N. Complexation studies of cyclodextrins with tricyclic antidepressants using ion-selective electrodes. *Pharm. Res.*, 1992, 9(1):94 ~ 100