

文章编号:1006-3471(2003)03-0363-05

# 甲基绿的电化学行为及其与环糊精形成超分子体系研究

郭玉晶,潘景浩\*,郭春花,郑红莲

(山西大学化学化工学院,山西太原 030006)

**摘要:** 应用“电流法”研究了甲基绿—环糊精超分子体系,测定了甲基绿和4种环糊精的包结常数.其包结能力为  $\text{HP-}\beta\text{-CD} > \gamma\text{-CD} > \text{SB}\beta\text{-CD} > \text{CM-}\beta\text{-CD}$ ,包结比为1:2(甲基绿:环糊精)但甲基绿与  $\gamma\text{-CD}$  和  $\beta\text{-CD}$  不能形成超分子体系.此外,本文还探讨了甲基绿的电极反应机理,初步表明,甲基绿在电极上还原的电子转移数为4,有2个质子参与反应.

**关键词:** 甲基绿;环糊精;电流法;超分子

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

超分子化学是一门新兴的处于近代化学、材料化学和生命科学交汇点的前沿学科.所谓超分子,它是由主体和客体分子在满足能量匹配、尺寸匹配等条件下,通过分子之间非共价键力的作用形成具有某种特定功能和性质的体系.环糊精因其具有特殊的结构而成为超分子化学的先驱,它是由葡萄糖以1,4糖苷键连成的中空筒状化合物,具有内疏水外亲水的功能,可有效地包结各种客体分子,从而能改变客体分子的状态稳定性、溶解度等理化性能.

当环糊精与各种染料形成超分子后,即能改变染料的一些理化性质和染色行为,诸如可提高染料的溶解度,增敏显色效应,降低着色速率,增加亲和力等,从而使一些不易着色的物质实现均相染色<sup>[1]</sup>.本文继前文<sup>[2]</sup>进一步用“电流法”研究了甲基绿与环糊精形成的超分子体系,并测定其包结比和包结常数,文献上至今尚未见有关此方面报道.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

BAS-100A 电分析仪(USA);J-P-2 示波极谱仪(成都分析仪器厂);上海雷磁 25 型酸度计;甲基绿(Fluka 进口分装),储备液  $10^{-2}$  mol/L  $\gamma\text{-CD}$ (上海化学试剂公司),储备液  $10^{-2}$  mol/L  $\text{HP-}\beta\text{-CD}$ (羟丙基- $\beta\text{-CD}$ ,平均取代度 7.0, Aldrich Chemical Co.),储备液  $10^{-2}$  mol/L  $\text{CM-}\beta\text{-CD}$ (羧甲基- $\beta\text{-CD}$ ,平均取代度 4.8),储备液  $10^{-2}$  mol/L  $\text{SB}\beta\text{-CD}$ (磺丁醚- $\beta\text{-CD}$ ,平均取代度

收稿日期:2002-11-06,修订日期:2002-12-29

\* 通讯联系人, Tel: (86-351)-7011333, E-mail: jhpan@sxu.edu.cn

山西大学青年科学基金资助

2.56), 储备液  $10^{-2} \text{ mol/L}$   $\beta$ -CD(日本株式会社), 储备液  $10^{-2} \text{ mol/L}$   $\beta$ -CD(日本株式会社), 储备液  $10^{-2} \text{ mol/L}$  其它试剂等均为分析纯.

实验部分使用到的 SBE- $\beta$ -CD 及 CM- $\beta$ -CD 试剂由本校双少敏老师提供.

## 1.2 实验方法

在 10 mL 比色管中准确盛入 2 mL  $0.2 \text{ mol/L}$  的  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 9.9$ ) 底液, 再按所需浓度加入相应的甲基绿, 环糊精溶液量, 用蒸馏水定容至 10 mL, 摇匀, 放置 5 min. 由 BAS-100 电分析仪或 JP-2 型示波极谱仪进行相关测试, 记录其峰电位及峰电流值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 底液的选择

示波极谱实验表明, 在  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaAc-HAc}$  和  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  等三种底液中甲基绿均能显示相应的还原峰, 峰电位约在  $-1.430 \text{ mV}$  (vs. SCE), 但其中以  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  为底液的峰形较好, 且灵敏度高 (见图 1). 如于上述底液中加入  $\beta$ -CD, 则峰电流下降, 峰电位正移, 其中又以  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  体系的  $\beta$ -CD 对甲基绿峰电流影响最大, 为此本文即以  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  作底液研究甲基绿与各种环糊精形成的超分子体系.

### 2.2 扩散电流的确定

图 2 示出甲基绿示波极谱峰电流随其浓度变化关系. 如图所示, 当甲基绿浓度较小时, 其还原峰具有强的吸附性, 吸附峰峰电流  $i_p$  随浓度的增大而增大, 直至到达一平台, 其后  $i_p$  下降. 作者认为当  $i_p$  处于平台部分时, 甲基绿达到饱和吸附, 此时过程受扩散控制, 且扫描前的静置时间及扫描速度均对峰电流, 峰电位有影响. 随着扫描前静置时间的增加, 其峰电位负移, 而峰电流则增大直至出现平台, 表现为吸附波的特征. 本文从两方面证明了平台浓度的电流是扩散电流<sup>[3]</sup>: 1) 示波极谱一阶导数峰的上峰高于下峰. 2) 其峰电流  $i_p$  随扫描速率 ( $\text{V/s}$ ) 变化关系,  $i_p\text{-}t^{1/2}$  线性关系比  $i_p\text{-}v$  好 (见表 1).

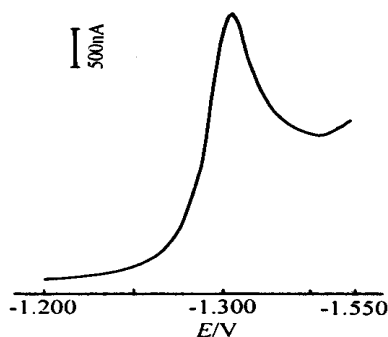


图 1 甲基绿在  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  中的线性扫描示波极谱图

Fig. 1 The linear sweep oscilloscope polarogram of methyl green

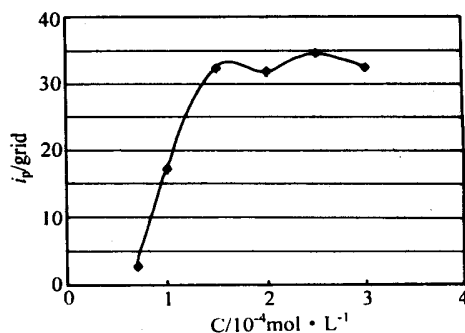


图 2 甲基绿示波极谱峰电流随其浓度变化关系

Fig. 2 Relationship between the concentration of methyl green and peak current of the oscilloscope polarography

表1 甲基绿的电化学性能

Tab. 1 Electrochemical performances of the methyl green

Methyl green concentration/ mol L <sup>-1</sup>	<i>i</i> <sub>p</sub> / grid	<i>E</i> / mV	First derivation of LSV	coefficient <i>i</i> <sub>p</sub> <sup>-</sup>	coefficient <i>i</i> <sub>p</sub> <sup>-1/2</sup>
7 × 10 <sup>-5</sup>	2.8	1310	Up peak is lower	0.985 3	0.998 7
1 × 10 <sup>-4</sup>	17.2	1450	Up peak is higher	0.990 7	0.999 8
2 × 10 <sup>-4</sup>	31.8	1420	Up peak is higher	0.981 5	0.999 2

LSV linear sweep voltammogram

从表1可知,当甲基绿浓度达到 2 × 10<sup>-4</sup> mol/L 时,给出的 *i*<sub>p</sub> 即为扩散电流,因此可用“电流法”测定包结常数。

### 2.3 包结比的测定

给定甲基绿的浓度为 2 × 10<sup>-4</sup> mol/L,测定其还原峰电流随环糊精(R)浓度的变化,据式(1)

$$1/i_p = 1/i_{\max} + 1/i_{\max} [R]^n \quad (1)$$

即 1/*i*<sub>p</sub> 与 1/[R]<sup>*n*</sup> 应成的线性关系,实验表明,当 *n* = 2 时,线性较好. *r* = 0.993 7; *n* = 1 时,线性较差, *r* = 0.985 3<sup>[4]</sup>,因此可认为甲基绿与环糊精的包结比为 1:2。

### 2.4 包结常数的测定

实验发现当甲基绿的浓度为 2 × 10<sup>-4</sup> mol/L 时,加入 10 倍于染料浓度的 CD,则其相应的极谱峰电流下降,峰电位正移.此说明体系形成超分子后,扩散系数减小(峰电流下降)并且更容易在电极上还原(峰电位正移).本文用“电流法”<sup>[5,6]</sup>测定超分子的包结常数,公式如下:

$$i_p^2 = K(i_{p \times CD}^2 - i_p^2)[CD]^2 + i_{px}^2 \quad (2)$$

式中 *K* 为包结常数, *i*<sub>p</sub> 与 *i*<sub>px</sub> 分别为存在和不存在环糊精时自由客体分子极限扩散电流, *i*<sub>p × CD</sub> 为包结物的极限扩散电流.以 *i*<sub>p</sub><sup>2</sup> 对 (*i*<sub>p × CD</sub><sup>2</sup> - *i*<sub>p</sub><sup>2</sup>) [CD]<sup>2</sup> 作图,可分别由直线斜率和截距得到 *K* 和 *i*<sub>px</sub><sup>2</sup> 值。

表2,表3分别给出在中性、酸性或碱性介质中甲基绿与-CD的包结常数和碱性介质中甲基绿与其它环糊精的包结常数。

表2 不同底液中甲基绿与-CD的包结常数

Tab. 2 The inclusion constants of methyl green with -CD in different medium

Medium	Acidic	Neutral	Basic
<i>K</i> (inclusion constant)	91.7	1000	20000

表 3 碱性介质中甲基绿与环糊精衍生物的包结常数

Tab. 3 The inclusion constants of methyl green with derivatives of  $\alpha$ -CD in basic medium

	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	HP- $\alpha$ -CD	CM- $\alpha$ -CD	SBE- $\alpha$ -CD
$K$ (inclusion constant)	—	—	$3.3 \times 10^4$	1 000	$2.5 \times 10^3$

综观表 2 与表 3, 甲基绿与 HP- $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, SBE- $\alpha$ -CD 等特别是在碱性介质中均具有较强的包结能力. 但和  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD 基本不包结, 这与体积匹配原则是一致的. 已知  $\alpha$ -CD 空腔直径 0.75 nm, 而苯环直径 0.68 nm, 据此则甲基绿中将有两个苯环可进入  $\alpha$ -CD 空腔. 另一含乙基取代基团的苯环, 因其空间位阻较大故而不能进入. 对  $\beta$ -CD, 因其空腔较小, 而  $\alpha$ -CD, 则空腔较大, 此两者都不能形成超分子.

## 2.5 电极反应机理的探讨

### 1) 电极反应的电子转移数

首先测定  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 甲基绿在  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 9.9$ ) 溶液中的示波极谱峰电位  $E_p$  随扫速速率 变化关系, 再据 Laviron 公式<sup>[7,8]</sup>:

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{RTK^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \quad (3)$$

以  $E_p$  对  $\lg$  作图, 线性回归得:  $E_p = -29.708 \lg - 1357.7$ ,  $\alpha = 0.985$ . 由此而得  $n = 1.98$ . 若  $\alpha = 0.5$ , 则  $n = 4$ . 即甲基绿于电极上还原的电子转移数为 4.

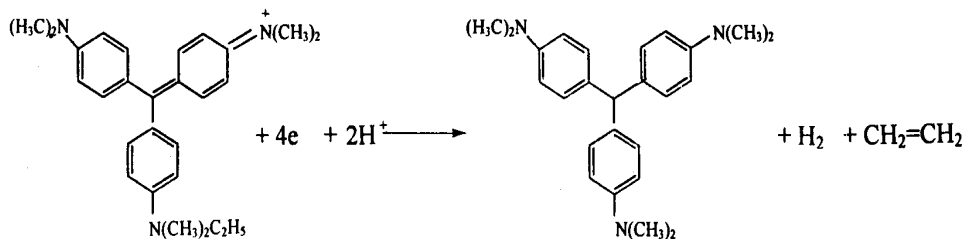
### 2) 电极反应的质子数

按文献[9]

$$E_p = K - \frac{0.059}{n} m \text{ pH}$$

式中,  $m$  为质子转移数, 可由上式微分求得, 本文实验给出:  $E_p$  (mV) = 57.488pH - 1983.9, 因  $n = 1.98$ , 故得  $m = 2$ .

据此可知, 在  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 9.9$ ) 底液中, 甲基绿于电极上的还原为 4 电子过程, 参与电极反应的质子数为 2, 反应机理设想如下:



## 3 结 论

1)  $\alpha$ -CD, HP- $\alpha$ -CD, CM- $\alpha$ -CD, SBE- $\alpha$ -CD 能与甲基绿形成紧密包结的包结物, 其中, 在碱性底液中包结作用最强. 包结能力次序为: HP- $\alpha$ -CD >  $\beta$ -CD > SBE- $\alpha$ -CD > CM- $\alpha$ -CD, 包结比为 1:2 (甲基绿: 环糊精).

- 2) 电极反应机理表明:甲基绿还原的电子转移数为4,质子参与数为2.
- 3)  $\alpha$ -CD 和  $\beta$ -CD 不能与甲基绿形成紧密包结的包结物.

## Study on the Electrochemical Behavior of Methyl Green and Methyl Green-Cyclodextrin Supramolecule System

GUO Yu-jing, FAN Jing-hao, GUO Chun-hua, ZHENG Hong-lian

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** Electrochemical behavior of methyl green in different kinds of solution and the supramolecule system of methyl green-cyclodextrin were studied. Inclusion constants of four cyclodextrin with methyl green were determined by "electric current method". The order of inclusion ability is HP- $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, SBE- $\alpha$ -CD and CM- $\alpha$ -CD. The molar ratio of inclusion complexes of methyl green with CDs is 1:2. A possible mechanism was reported for methyl green.

**Key words:** Methyl green, Cyclodextrin, Electric current method, Supramolecule System

### References:

- [1] Nakamura Nobuyuki. Production and application of cyclodextrins[J]. Kagaku koygo. 1984, 35(7): 627 ~ 634.
- [2] Liu Shu-qin(刘淑琴), Fan Hui-zhi(樊惠芝), Pan Jing-hao(潘景浩). Electrochemical of Cyclodextrins and Its Inclusion Complexes[M]. Taiyuan: Shanxi Science and Technology Press(in Chinese), 1997.
- [3] Yao Xiu-ren(姚修仁), Zhang Li-qun(张立群). Spectra of Polarographic Catalytic Current(极谱催化波图谱)[M]. Beijing: Geology Press(in Chinese), 1988.
- [4] Gao Xiao-xia(高小霞). Polarographic Catalytic Current(极谱催化波)[M]. Beijing: Science Press(in Chinese), 1991.
- [5] Dong Shao-jun(董绍俊), Zhang Dong-hai(张东海). Study of the Inclusion Complexes of Cyclodextrin by Cyclic Voltammetry[J]. Acta Chimica Sinica(in Chinese), 1988, 46: 335 ~ 339.
- [6] Wang X P, Pan J H, Li W H. Study of TAPP with cyclodextrins by polarography [J]. Talanta, 2001, 54: 805.
- [7] Laviron E. Adsorption autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linerpotential sweep voltammetry [J]. J. Electroanal Chem, 1974, 52: 370.
- [8] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods (Fundamentals and Application) [M]. New york: 1980, 525: 96
- [9] Ding Shijia(丁世家), Zhang Zuxun(张祖训). Investigations on polarography with linearly changing potential (XV) —The Adsorptive Complex wave of Cu(II)-L-Adrenaline[J]. J. Chem. Chinese University(in Chinese), 1991, 12(5): 598.