

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.09.012

瓜环与苯甲酸和萘的组装及热力学规律^{*}

杨 琴^{1**} 孟晓荣¹ 杨永利¹ 王文东²

(1. 西安建筑科技大学化学系, 西安, 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安, 710055)

摘 要 以苯甲酸和萘分别作为腐殖酸的模型物,通过摩尔比率法和等摩尔系列法,采用紫外吸收和荧光分光技术共同研究了瓜环与苯甲酸及萘的功能组装作用.研究表明:Q[7]与萘可发生组装作用,形成1:1的组装体Ⅰ.Q[6]及Q[8]与苯甲酸也可以发生组装作用,分别形成1:1及1:2的组装体Ⅱ和Ⅲ.热力学计算表明,组装体可自发形成,形成过程放热,组装反应的驱动力是焓变,疏水作用力是反应的主要驱动力.红外光谱对组装体进行了表征,结果表明,瓜环与模型物发生了组装作用.荧光光谱表明,瓜环对模型物具有荧光增敏的作用.

关键词 瓜环, 组装体, 模型物, 紫外, 荧光.

腐殖酸(HA)是天然水体中主要的有机污染物,其含量与水质有直接关系,水源腐殖酸是导致肝癌和大骨节病的主要环境因素之一,也是水体中恶臭的重要来源,被腐殖酸污染的水体在氯消毒过程中会产生各种对人体有害的副产物^[1-2].因此,对HA的去除成为水体中微污染物控制的重点对象^[3].

瓜环具有疏水性空腔和亲水性外表,能与多种有机或无机分子发生相互作用,形成各种主-客体组装体^[4].如澳大利亚Day课题组^[5-6]在瓜环的分子识别与组装方面取得众多成果.国内,贵州大学的陶朱教授^[7]课题组在改性瓜环的制备及其与小分子有机物的组装等方面做了大量的研究工作.

瓜环因在水中的溶解性低、化学性质稳定,毒性低,而有望作为一种新型吸附材料应用于污水处理中.如Buschmann^[8]等发现瓜环对染料污水中重金属离子的去除具有很高的选择捕集能力;Karcher^[9]课题组的研究也表明瓜环对金属离子具有高选择性;而德国学者^[10]将瓜环应用于染料污水的净化.以上研究表明,瓜环可以用于污水的处理,而瓜环处理水中腐殖酸的研究尚未见报道.

本课题组拟将瓜环应用于去除污水中的腐殖酸.但是,腐殖酸是不具有完整结构和固定化学组成的复杂聚集体,它主要由一些烷基芳香烃单元和羧基、酚羟基、醌基等官能团组成.因此,本文采用模型物法来研究它们的作用规律.分别从分子量100左右的腐殖酸模型物中选取苯甲酸,分子量200左右的模型物中选取萘作为研究对象.苯甲酸和萘分别具有一个苯环结构和两个苯环结构,通过对不同分子量和不同结构尺寸的腐殖酸模型物与瓜环的作用规律的研究,为探索瓜环与腐殖酸的作用模式及作用机理提供实验基础,为开发新型腐殖酸水处理材料提供理论指导.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

六元瓜环(Q[6])、七元瓜环(Q[7])、八元瓜环(Q[8]),均为实验室自制^[11],使用前提纯两次.萘(g),苯甲酸(g1)购于国药集团化学试剂有限公司,氢氧化钠、37%盐酸、甲醇购自西安化学试剂厂,以上试剂均为分析纯.

岛津IR-21红外分光光度计(日本岛津)(KBr压片);NE-300紫外-可见分光光度计(美国Thermo公司),960MC荧光光度计(上海精密仪器公司)ZD-2自动电位滴定仪(上海精密科学仪器公司).

2012年10月17日收稿.

^{*} 国家自然科学基金青年基金项目(21007050);陕西省教育厅专项科研项目(12JK0455);西安市碑林区科技局(GX1205)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: yangjiaxin929@163.com

1.2 实验方法

1.2.1 紫外-可见分光技术测定功能组装体的组装比

摩尔比率法测定 Q[7] 与萘的组装比实验如下:配置浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萘水溶液及七元瓜环溶液备用. 保持萘的用量不变,每支比色管分别加入 5 mL 上述萘溶液,再依次加入不同量的七元瓜环水溶液(0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00 mL)和去离子水(10.00、9.00、8.00、7.00、6.00、5.00、4.00、3.00、2.00、1.00、0.00 mL),保持每支比色管溶液总体积为 15 mL,得到一系列不同浓度的瓜环与萘混合溶液,在 219 nm 处测定上述溶液的吸光度.

等摩尔系列法测定 Q[7] 与萘的组装比具体实验如下:配置浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萘水溶液及七元瓜环溶液备用. 保持测试液中 Q[7] 和萘的总浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,逐渐改变主客体的物质的量比例,配制成 $N_{\text{Q}[7]}/(N_{\text{g}} + N_{\text{Q}[7]})$ 为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.35、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00 系列待测溶液,以同浓度的萘水溶液为参比,室温下测定其吸光度. 紫外-可见分光技术测定 Q[6]、Q[8] 与苯甲酸的组装比方法同上.

1.2.2 荧光分光技术测定功能组装体的组装比

摩尔比率法溶液的配制方法:配制浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的萘标准溶液. 配制浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的瓜环标准溶液. 固定加入的客体浓度,连续改变瓜环的浓度,配制一系列不同主客体物质的量比($N_{\text{Q}[7]}/N_{\text{g}}$ 为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00)的样品,待 Q[n] 与 g 作用达到平衡后. 固定荧光光谱仪的激发波长为 365 nm,扫描范围为 340—390 nm,激发狭缝宽度为 10 nm,分别测定各溶液的荧光强度.

等摩尔连续变化法溶液的配制方法同上,固定加入的主客体总浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,配制一系列 $N_{\text{Q}[7]}/(N_{\text{g}} + N_{\text{Q}[7]})$ 为 0.00、0.10、0.20、0.30、0.35、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90、1.00 待测溶液,静置 120 min. 固定荧光激发波长 365 nm,以对应同浓度的萘水溶液为参比,扫描范围为 340—390 nm,测其荧光强度. 荧光分光技术测定 Q[6]、Q[8] 与苯甲酸组装比方法同上.

1.2.3 热力学实验

瓜环与客体分子可以形成一元、二元、三元及多元组装体,通过对组装结合常数的测定能对环与客体分子的平衡过程做出定量的描述,其大小反映了主客体形成组装体时结合力的强弱,是一个重要主客体关系衡量参数. 组装体的化学计量比通常通过双倒数公式求得^[12],双倒数公式为:

$$1/(A - A_0) = 1/A_0 + 1/(K_a \times A_0 \times C_Q)$$

式中, A 、 A_0 、 C_Q 分别表示加入瓜环后溶液的吸光度、未加入瓜环溶液的吸光度和瓜环的总浓度, K_a 表示主体瓜环与客体的组装稳定常数,以 $1/(A - A_0)$ 的值为纵坐标, $1/C_Q$ 的值为横坐标作图,利用直线拟合法所得直线截距与斜率的比值为 K_a 的值.

将前述配制的样品分别在 293.2、298.2、302.2、308.2 及 313.2 K 下静置 2 h,用紫外可见光分光光度计在吸收波长为 219 nm 处测定其吸光度. Q[6]、Q[8] 与苯甲酸的实验与此类似.

1.2.4 红外光谱测定

组装体的样品采用 KBr 压片,光谱在岛津 IR-21 红外分光光度计中测定.

2 结果与讨论

2.1 Q[7] 与模型物萘功能组装的光谱分析

2.1.1 Q[7] 与模型物萘功能组装的紫外光谱分析

图 1 为七元瓜环(Q[7])与萘(g)相互作用体系的紫外光谱. 从图 1 可以看出,随着瓜环量的逐渐加大,体系的最大吸收峰发生了明显的红移,且萘在 219 nm 处的吸光度依次减小. 这主要是由于随 Q[7] 量的增加,越来越多的萘分子与 Q[7] 发生作用,部分萘分子进入到了 Q[7] 的疏水性空腔,影响了萘分子周围的电子云密度,当电子云受到微扰后必然影响电子跃迁所需能量,从而导致紫外光谱的吸收峰及强度发生了变化^[12]. 由以上推测可知, Q[7] 与萘发生了组装,即萘分子或萘分子的部分结构进入了 Q[7] 的空腔,形成了组装体 I.

2.1.2 Q[7]与模型物萘功能组装的荧光图谱分析

图2(a)是Q[7]-g 组装体的荧光强度随物质量之比的变化曲线. 从图2可看出,当体系中Q[7]的浓度达到一定时($N_{Q[7]}/N_g=1.0$)曲线的斜率变化开始趋于平缓,曲线的转折点出现在Q[7]与g 的物质的量之比近似为1:1时,这说明组装体I 的形成. 图2(b)是等摩尔连续变化法的曲线,在 $N_{Q[7]}/(N_g+N_{Q[7]})$ 为0.5处出现转折点也说明组装体I 形成,这两种方法测定结果是一致的,也与采用紫外可见分光光度法的结论一致. 从理论上分析,Q[7]的内腔直径,端口直径分别为0.73 nm 和0.54 nm,而萘的短边边长为0.52 nm,说明若Q[7]与萘能形成1:1 的组装体I ,这与实验数据是一致的.

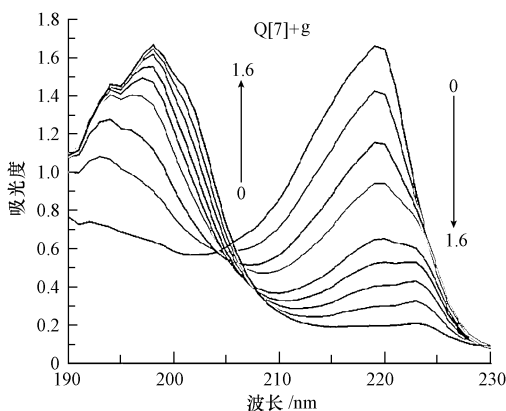


图1 Q[7]与萘(g)混合物的紫外吸收光谱
([g]: $5.0\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $N_{Q[7]}/N_g$:0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6)
Fig.1 UV absorption spectra of Q[7]-naphthalene (g)
mixture

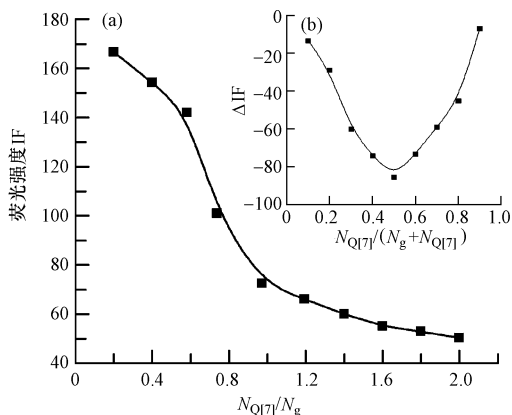


图2 组装体I 的荧光强度(IF)- $N_{Q[7]}/N_g$ (a) 和
 $\Delta IF-N_{Q[7]}/(N_g+N_{Q[7]})$ 曲线(b)
Fig.2 The curves of IF- $N_{Q[7]}/N_g$ (a)
and $\Delta IF-N_{Q[7]}/(N_g+N_{Q[7]})$ (b)

2.2 Q[6]、Q[8]与模型物苯甲酸功能组装的光谱分析

2.2.1 Q[6]、Q[8]与模型物苯甲酸功能组装的紫外光谱

图3(a)、(b)为苯甲酸(g1)分别与六元瓜环(Q[6])、八元瓜环(Q[8])混合物的紫外光谱. 苯甲酸溶液在228 nm 处有较强的吸收峰,Q[6]、Q[8]在此波长下无紫外吸收. 随着溶液中Q[6]、Q[8]物质的量的增加,体系在228 nm 处的吸光强度逐渐增大,且最大吸收波长发生了红移. 这说明苯甲酸整个分子或苯甲酸的部分基团进入了Q[6]、Q[8]的空腔,形成了组装体.

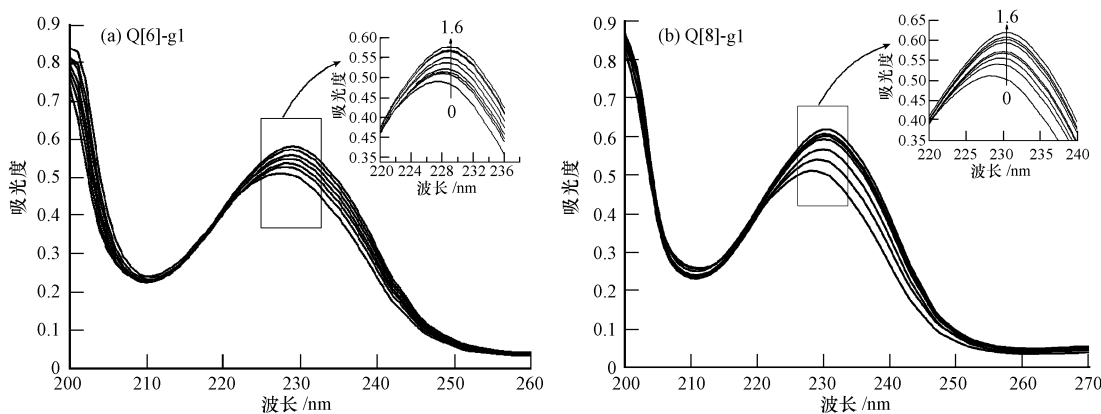


图3 Q[6]-g1(a)和Q[8]-g1(b)混合物的紫外吸收光谱
([g1]: $5.0\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ($N_{Q[6,8]}/N_{g1}$):0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6)
Fig.3 UV absorption spectra of the Q[6,8]- benzoic-acid (g1) mixture

图4 描述了苯甲酸(g1)分子在最大吸收波长为228 nm 处,Q[6]、Q[8]与g1 作用体系的紫外吸光

度与主客体物质的量之比的变化曲线. 从图 4(a)、(c)中可以看出 Q[6]、Q[8]与 g1 作用后溶液的吸光度随主客体物质的量之比增加而增加. 对于 Q[6]与 g1 作用体系,当 $N_{Q[6]}/N_{g1} = 1.0$ 时,体系的吸光度变化平缓,表明 Q[6]与 g1 的作用比例为 1:1,形成了组装体 II;而 Q[8]与 g1 作用体系在 $N_{Q[8]}/N_{g1}$ 约 0.5 处发生拐点,表明 Q[8]与 g1 的作用比例为 1:2,形成了组装体 III. 对以上结果采用等摩尔连续变化法进行了验证,如图 4(b)、(d)所示,在 $N_{Q[6]}/(N_{g1} + N_{Q[6]})$ 约为 0.5 处即 Q[6]:g1 = 1:1 时出现转折点说明主客体形成了 1:1 的组装体 II. 在 $N_{Q[8]}/(N_{g1} + N_{Q[8]})$ 约为 0.33 处即 Q[8]:g1 = 1:2 时出现转折点说明八元瓜环与苯甲酸分子形成了 1:2 的组装体 III,两种方法测定结果一致.

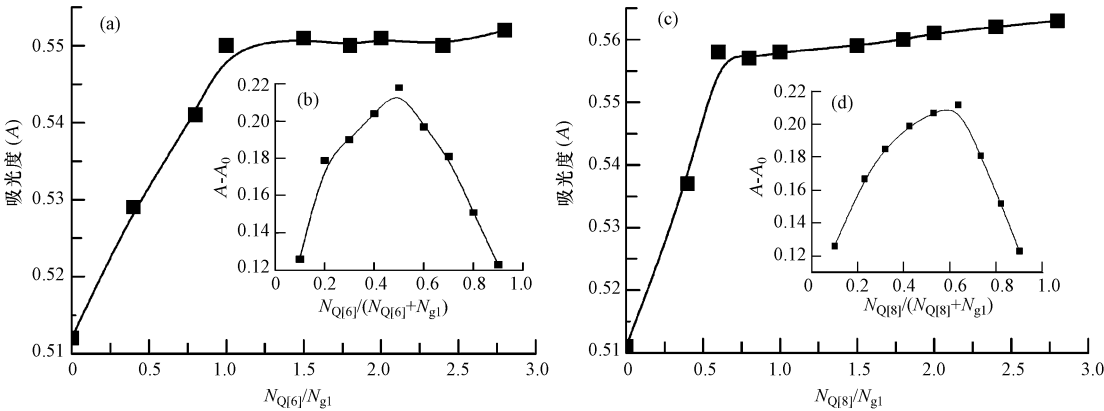


图 4 组装体 II 和 III 的吸光度(A)- $N_{Q[6,8]}/N_{g1}$ (a,c) 和 $\Delta A-N_{Q[6,8]}/(N_{Q[6,8]} + N_{g1})$ 曲线(b,d)

Fig. 4 The curves of $A-N_{Q[6,8]}/N_{g1}$ (a,c) and $\Delta A-N_{Q[6,8]}/(N_{Q[6,8]} + N_{g1})$ (b,d)

Q[6]、Q[8]与 g1 的作用过程是一个动态平衡过程,可能是两个苯甲酸分子同时进入 Q[n]空腔或一个苯甲酸分子进入 Q[n]空腔,或者是这两种情况共存的动态平衡过程,根据组装比例的测定可以确定,对于 Q[6]与 g1 体系主要以一个 g1 分子进入 Q[6]空腔为主,而 Q[8]与 g1 体系主要以两个 g1 分子进入 Q[8]空腔为主.

2.2.2 Q[6]、Q[8]与模型物苯甲酸功能组装的荧光光谱

图 5 为不同浓度的 Q[6]、Q[8]与苯甲酸相互作用的荧光发射光谱曲线. 从图 5 中可知,随着 Q[6]及 Q[8]浓度的增加,苯甲酸的荧光发射峰发生了微小改变,但荧光强度的变化较为显著. 随着体系中 Q[6]及 Q[8]浓度的继续增大,体系的荧光强度变化趋于平缓,这可能是由于瓜环与苯甲酸分子结合达到了一个动态平衡. Q[6]及 Q[8]与苯甲酸分子作用后,苯甲酸分子进到瓜环的疏水空腔,增大了苯甲酸分子的周围的电子云密度,增强了电子的共轭效应,使量子产率增大,此时瓜环起到了荧光增敏的作用.

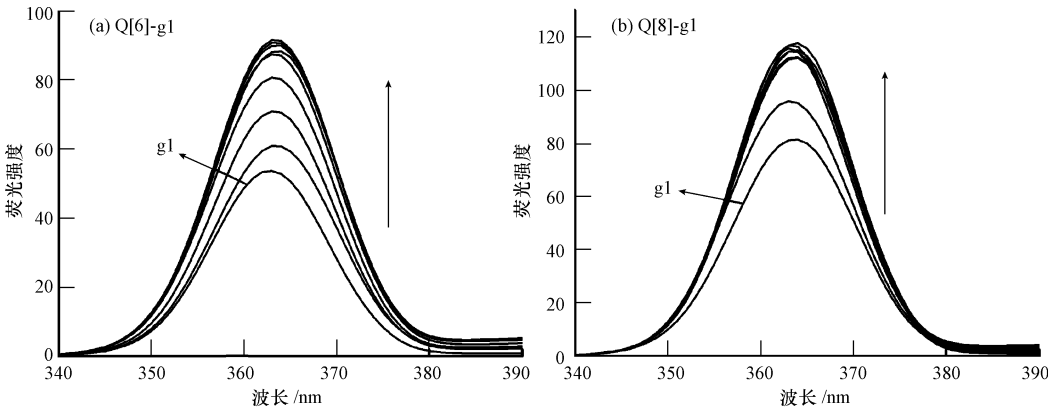


图 5 Q[6,8]与 g1 混合物的荧光发射光谱图

(图中箭头所指的方向是苯甲酸浓度依次增加方向)

Fig. 5 Fluorescence emission spectra of Q [6 , 8]-g1 ([g1] : $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

图 6 为 Q[6] 及 Q[8] 与 g1 作用体系的荧光强度随主客体物质质量之比的变化曲线. 从图 6(a) 中可以看出, 随着 Q[6] 量的不断加大, Q[6] 与 g1 的分子个数比为 1:1 时曲线出现折点, 说明二者相互作用形成了摩尔数以 1:1 为主的组装体 II. 从图 6(c) 中的曲线可以看出, Q[8] 与 g1 形成了以 1:2 为主的组装体 III. 从图 6(b) 和 (d) 可以看出, 在 $N_{Q[6]}/(N_{g1} + N_{Q[6]}) = 0.5$ 处出现转折点说明 Q[6] 与 g1 形成了 1:1 的组装体 II, $N_{Q[8]}/(N_{g1} + N_{Q[8]})$ 约 0.33 时出现的转折点说明 Q[8] 与 g1 形成了 1:2 的组装体 III. 以上两种方法共同验证了 Q[6] 与 g1 形成了以 1:1 为主的组装体 II, 但该作用体系是一个动态平衡过程, 可能还伴随有其他作用模式的共存.

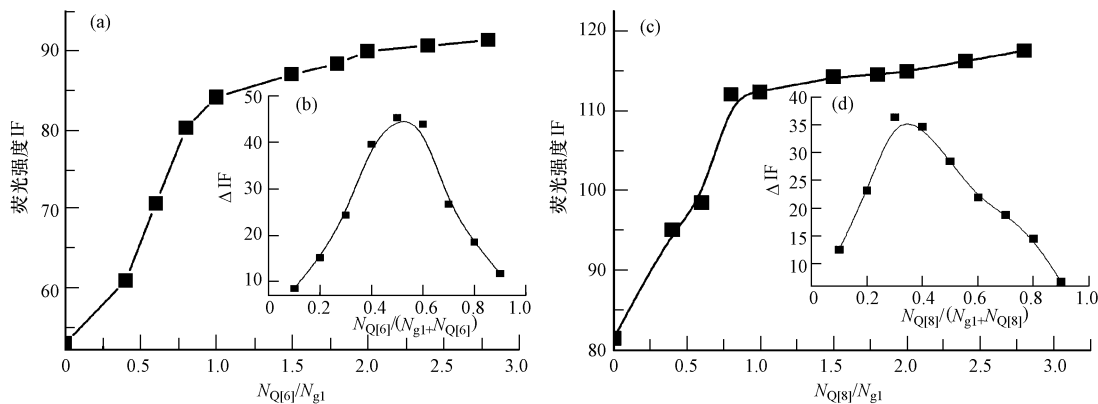


图 6 组装体 II 和 III IF- $N_{Q[6,8]}/N_{g1}$ (a,c) 和 $\Delta IF-N_{Q[6,8]}/(N_{g1} + N_{Q[6,8]})$ (b,d) 曲线
Fig. 6 The curves of IF- $N_{Q[6,8]}/N_{g1}$ (a,c) and $\Delta IF-N_{Q[6,8]}/(N_{g1} + N_{Q[6,8]})$ (b,d)

2.3 功能组装体的热力学分析

2.3.1 Q[7] 与 萘 作用体系的热力学分析

用双倒数法^[13]测定 Q[7]-g 的组装体 I 在不同温度下的热力学常数见表 1. 由表 1 可知不同温度下各曲线的回归方程的相关系数 r 均大于 0.99, 说明实验数据具有良好的线性相关性. 在实验温度范围内, 稳定常数 K_a 随着温度的升高而降低, 这可能是因为温度越高组装体越容易发生解离, 说明降低温度有利于增大组装体 I 的稳定性. 组装体 I 的 $\Delta G < 0$, 说明该过程够自发进行. 由公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 知, 以 ΔG 对 T 作图, 通过线性回归可计算出平均 ΔH 和 ΔS , 其值分别为 $-183.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-540 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. ΔH 为负值, 说明该组装过程是放热的, 这也说明了升高温度会降低该过程的发生趋势, ΔS 值为负, 说明组装体 I 的有序性增强了, 这是因为客体 g 进入 Q[7] 的内腔使得该系统的混乱度降低. 根据热力学数据的大小推断^[14], Q[7] 与 g 分子间的作用力主要来自于疏水作用, 质子化或范德华力等次级键的协同作用.

表 1 不同温度下 I 组装体的热力学数据

Table 1 Thermodynamic parameters of Q[7]-g at different temperatures

T/K	回归方程	r	$K_a/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
293.2	$Y = 0.9293X + 3.309$	0.991	35616.89	-25.54
298.2	$Y = 2.1556X + 2.899$	0.994	5623.45	-22.40
302.2	$Y = 10.126X + 2.510$	0.996	2478.90	-20.63
308.2	$Y = 16.705X + 1.262$	0.994	755.84	-16.98
313.2	$Y = 15.926X + 0.467$	0.993	293.39	-14.79

2.3.2 Q[6]、Q[8] 与 苯甲酸 作用体系的热力学分析

组装体 II 和 III 在不同温度下的热力学常数见表 2. 由表 2 可看出这两种组装体随着溶液温度的升高其结合常数减小, 这是由于温度升高, 分子热运动增加而组装体易解离, 说明在实验范围内降低温度有利于组装体 II 和 III 的稳定性.

实验得到在 293.2 K、298.2 K、302.2 K、308.2 K 及 313.2 K 下的稳定常数 K_a , 以及反应过程中的 ΔG , 结果见表 2. 体系的 ΔH 和 ΔS 见表 3.

表 2 不同温度下组装体 II 和组装体 III 的热力学数据

Table 2 Thermodynamic parameters of Q[6]-g1 and Q[8]-g1 at different temperatures					
T/K		回归方程	r	$K_a/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
293.2	组装体 II	$Y = 8.265X + 4.143$	0.9971	5013	-21.12
	组装体 III	$Y = 5.646X + 3.485$	0.9954	6172	-21.64
298.2	组装体 II	$Y = 9.376X + 2.761$	0.9972	3395	-20.49
	组装体 III	$Y = 5.986X + 2.761$	0.9972	3641	-20.67
302.2	组装体 II	$Y = 9.833X + 2.611$	0.9962	2655	-20.19
	组装体 III	$Y = 6.833X + 2.611$	0.9982	1808	-19.21
308.2	组装体 II	$Y = 13.65X + 2.940$	0.9978	2154	-19.99
	组装体 III	$Y = 8.186X + 2.999$	0.9974	665	-16.92
313.2	组装体 II	$Y = 17.24X + 3.030$	0.9915	1758	-19.76
	组装体 III	$Y = 10.01X + 0.423$	0.9962	423	-16.01

表 3 Q[6]-g1 和 Q[8]-g1 组装体的焓变(ΔH)和熵变(ΔS)

Table 3 ΔH and ΔS of Q [6]-g1 and Q [8]-g1		
	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
Q[6]-g1	-41.87	-69.79
Q[8]-g1	-111.29	-299.86

从表 3 可看出组装体 II 和 III 的焓变均为负值,说明该过程是放热的,这也说明了升高温度会不利于组装过程. 熵变的负值源于主客体间次级键的作用,也源于瓜环空腔对 g1 分子自由度的限制. 通过对比可知,组装体 II 的焓变绝对值明显小于组装体 III 的焓变绝对值,这是由于 Q[8]的空腔直径比 Q[6]的空腔直径大,苯甲酸分子可以更多的进入 Q[8]空腔内,所以组装体 II 没有组装体 III 的有序性高,该推论与主客体组装比测定结果一致.

2.4 功能组装体的红外光谱分析

从图 7 中 Q[6]和组装体 II 的红外图谱对比可以看出,Q[6]中端口羰基的伸缩振动峰 1739 cm⁻¹及亚甲基的弯曲振动峰 1474 cm⁻¹在组装体 II 的强度大大减弱. 这是由于苯甲酸分子部分进入 Q[6]的空腔降了 Q[6]的对称性,降低了相应振动的跃迁几率.

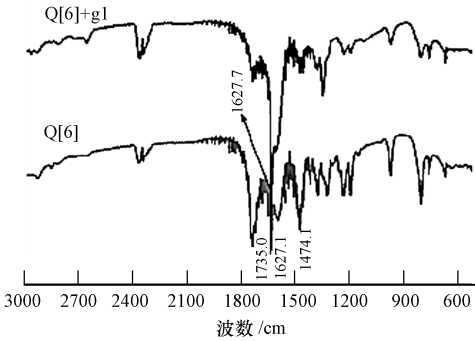


图 7 Q[6]和组装体 II 的红外光谱
Fig.7 The FT-IR spectra of Q[6] and Q[6]-g1

3 结论

通过瓜环与腐殖酸模型物的功能组装研究得出以下主要结论:Q[7]与萘可发生组装作用,形成1:1的组装体 I;Q[6]及 Q[8]与苯甲酸也可以发生组装作用,分别形成 1:1 及 1:2 的组装体 II 和 III;瓜环对模型物具有荧光增敏的作用;热力学研究表明组装体均可自发形成,形成过程是放热的,组装反应的驱动力是焓变,疏水作用力是反应的主要驱动力;红外光谱对组装体进行了表征,结果表明,瓜环与模型物发生了组装作用. 该结果为进一步研究瓜环与腐殖酸的作用机理奠定了基础,为开发新型的腐殖酸

水处理材料提供理论指导.

参 考 文 献

- [1] Peng X J, Luan Z K, Zhang H M. Montmorillonite-Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration [J]. Chemosphere, 2006, 63 (2) : 300-306
- [2] Zhao L, Luo F J, Wasikiewicz Mitomo M H, et al. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto irradiation-crosslinked carboxymethylchitosan [J]. Bioresour Technology, 2008, 99 (6) : 1911-1917
- [3] Anirudhan T S, Suchithra P S. Humic acid-immobilized polymer/bentonite composite as an adsorbent for the removal of copper(II) ions from aqueous solutions and electroplating industry wastewater [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16 (1) : 130-139
- [4] 王立英,吴丰昌,张润宇,等.应用 XRD 系列树脂分离和富集天然水体中溶解有机质的研究进展[J]. 地球与环境,2006,34(1) : 90-96
- [5] Day A I, Arnold A P. Method for synthesis cucurbiturils [P]. WO:0068232,2000
- [6] Day A I, Blanch R J, Arnold A P, et al. A cucurbituril-based gyroscope: A new supramolecular form [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41 (2) : 275-277
- [7] Zhao Y J, Xue S F, Zhu Q J, et al. Synthesis of a symmetrical tetrasubstituted cucurbit[6]uril and its host-guest inclusion complex with 2,2'-bipyridine [J]. Chinese Science Bull, 2004, 49(11) : 1111-1116
- [8] Buschmann H J, Schollmeyer E. Decreasing the concentration of heavy metal in wastewater from textile finishing operations [J]. Textilveredelung, 1993, 28 : 182-184
- [9] Karcher S, Kormmüller A, Jekel M. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes [J]. Water Research, 2001, 35 (14) : 3309-3316
- [10] Katsumata H, Kaneco S, Matsuno R, et al. Removal of organic polyelectrolytes and their metal complexes by adsorption onto xonotlite [J]. Chemosphere, 2003, 52 (5) : 909-915
- [11] 毕强,胡英鹏,杨琴,等.水-盐酸两步法分离瓜环混合物[J]. 有机化学,2007,27(7) : 880-884
- [12] Walker H W, Bob M M. Stability of particle flocs upon addition of natural organic matter under quiescent conditions [J]. Water Research, 2001, 35 (4) : 875-882
- [13] Yan X M, Shi B Y, Lu J J, et al. Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 321 (1) : 30-38
- [14] 朱志平,黄可龙,周艺,等.碳纳米管吸附腐植酸的动力学、热力学及机理研究[J]. 无机材料学报,2011,26(2) : 170-174

Laws of thermodynamic and assembly of cucurbiturils with humic acid models

YANG Qin^{1*} MENG Xiaorong¹ YANG Yongli¹ WANG Wendong²

(1. Department of Chemistry, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, 710055, China)

ABSTRACT

The interactions of cucurbituril [6] (Q [6]) and cucurbituril [8] (Q [8]) with benzoic acid and cucurbituril [7] (Q [7]) with naphthalene as model compounds of humic acid were investigated by UV absorption and fluorescence methods. The results showed that the ratio of the assembled complex between Q [6], Q [8] and benzoic acid was 1 : 1 and 1 : 2 respectively, whereas Q [7] formed a complex with naphthalene with a ratio of 1 : 1. The UV spectra indicated that the naphthalene molecule fell into the cavity of Q [7]. The fluorescence spectra showed that Q [6] and Q [8] enhanced the fluorescence of benzoic acid. The thermodynamic data indicated that the assembly process occurred spontaneously and the hydrophobic interaction was the main driving force. Infrared spectra provided additional evidence for the assembly of cucurbituril with the model compounds.

Keywords: cucurbituril, assembly, model compounds, UV, fluorescence.