

β -CD/1-MCP 包结物热分解反应 最可几机制的判断

何 翊^{1,2}, 孙 挺^{1,*}

(1.东北大学理学院化学系, 辽宁 沈阳 110004;

2.吉林化工学院环境科学与工程系, 吉林 吉林 132022)

摘 要: 本文用热重法测定了 β -CD 与 1-MCP 包结物在程序升温条件下的热降解失重过程, 采用 Satava-Sestak 法, 并结合 Ozawa 法和 Kissinger 法, 推断出可能的热分解反应机理, 获得了热分解反应的动力学参数。结果表明: β -CD 与 1-MCP 包结物热分解反应的机理为随机成核和随后生长反应, 反应机理函数为 2/3 级反应, 动力学方程为: $d\alpha/dT = [(A/\phi)\exp(-E/RT)] \cdot [3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}]/2$, 其降解反应的活化能 E_s 为 102.14 kJ/mol, 指前因子 A_s 值为 3.63×10^{10} 。

关键词: 1-甲基环丙烯; β -环糊精; 热分解反应机理; 热重法; 非等温动力学

Decide on Probable Reaction Mechanism of Thermal Decomposition of β -CD and 1-MCP Inclusion Complex

HE Yi^{1,2}, SUN Ting^{1,*}

(1.Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2.Department of Environmental Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology,
Jilin City 132022, China)

Abstract: The inclusion complex of β -CD and 1-MCP was subjected to programmed heating process and weight-temperature data were recorded by thermogravimetric analyzer. Probable decomposition kinetics parameters were suggested by means of Satava-Sestak method, Ozawa method and Kissinger method as well. And kinetics parameters were obtained, too. The experimental result showed that the decomposition kinetics model for β -CD and 1-MCP was stochastically becoming stone with succedent growth, while the activating energy was 102.14 kJ/mol, with pre-exponential factor as 3.63×10^{10} . The kinetic equation of thermal decomposition is expressed as: $d\alpha/dT = [(A/\phi)\exp(-E/RT)] \cdot [3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}]/2$.

Key words: 1-methylcyclopropene; β -cyclodextrin; mechanism of the thermal decomposition reaction; thermogravimetry; non-isothermal kinetics

中图分类号: R927.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)02-0042-04

收稿日期: 2005-04-26

* 通讯作者

基金项目: 国家 863 项目(2002AA340640)

作者简介: 何翊(1973-), 男, 博士研究生, 主要从事功能材料的研究。

[12] Dodgson K S, Price R G. A note on the determination of ester sulphate content of sulphated polysaccharides[J]. Biochem J, 1962, 84:106-110.

[13] 师然新, 徐祖洪, 李智恩. 降解的角叉菜多糖抗肿瘤活性[J]. 海洋与

湖沼, 2000, 31(6): 653-656.

[14] 史宝军, 聂小华, 许泓渝. 灰树花多糖硫酸酯的制备及其抗肿瘤活性[J]. 中国医药工业杂志, 2003, 34(8): 383-385.

固体热分解是一个非均相反应过程, 热分析法则研究固体物质在加热条件下发生变化的一种重要手段^[1,2], 因而固相热分解机制的判断就成为热分析动力学中令人感兴趣的领域。其方法是通过对固体物质的热降解过程进行热分析测定, 并用不同的动力学模型进行处理, 从而确定其反应机制, 计算动力学参数。

乙烯刺激呼吸跃变型果实的后熟和衰老^[3]。1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 简称 1-MCP)是近年来发现的一种新型的乙烯受体抑制剂, 它通过与乙烯受体优先结合的方式, 不可逆的作用于乙烯受体, 阻止内源乙烯和外源乙烯与乙烯受体的结合, 从而抑制其所诱导的与花卉、蔬果等园艺作物后熟或衰老的一系列生理生化反应。由于它无毒、使用时用量低和抑制乙烯作用的效果明显等特点, 因此在水果、蔬菜的保鲜贮藏方面有着广泛的发展前景^[5]。但 1-MCP 是一环丙烯类化合物, 在常温条件下以气体状态存在, 无异味; 沸点约为 10℃; 在液体状态下不太稳定^[4~6]。因此使用起来很不方便。为了增加其在存储期间的稳定性, 并保持活性成分, 采用一定的技术将 1-MCP 制成包结物使用, 可以克服这些缺陷, 从而能大大扩展 1-MCP 及其衍生物的应用范围。 β -环糊精(β -cyclodextrin, 简称 β -CD)是酶促变性淀粉, 它由 7 个葡萄糖单元以 1,4-糖苷键结合而成为环状分子结构^[7]。该环状结构的中间为空洞, 葡萄糖苷基上的羟基均位于外围, 使单体的外表面具有亲水性; 而氢和配糖的氧位于空洞内部, 使内腔呈疏水性。 β -CD 的特殊分子结构, 使其具有表面活性剂的性质, 它的疏水空洞可嵌入一些有机化合物而形成稳定的包结物^[8~11]。本文用 β -CD 包结 1-MCP 制成其包结物, 并应用热重技术(TG), 提出了用 Satava-Sestak 法研究 β -CD/1-MCP 包结物的热降解过程, 确定了 β -CD/1-MCP 包结物热分解反应的最可几机制, 并得到了活化能 E 、指前因子 A 等动力学参数。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

差热分析 采用德国 Netzsch 公司的 STA449C 热分析系统(带有 Protous Analysis 软件包), 气氛为高纯氮气, 流速 25ml/min, 试样量 10~15mg, Al₂O₃ 坩锅作参比, 温度范围为室温~500℃。

β -CD 为生物试剂, 沈阳市东陵精细化学公司产品, 在蒸馏水中重结晶两次并真空干燥后使用。1-MCP 为实验室自制。

1.2 β -CD 与 1-MCP 包结物的制备

称取 10g β -CD 溶解到 100ml 水中, 快速搅拌, 在密闭的条件下把 1-MCP 缓慢通入 β -CD 悬浮液中, 于室温下搅拌数小时, 然后将此悬浮液过滤, 真空干燥, 所

得产物为 β -CD 与 1-MCP 包结物^[13], 放入干燥器中备用。

1.3 热重分析(TG)

在坩锅中放入一定量的样品, 分别以 $\phi_1=10$, $\phi_2=20$, $\phi_3=30$ K/min 的升温速率进行热重分析。

1.4 数据处理方法

1.4.1 反应动力学参数的计算

Ozawa 法是一种近似积分法, 它的特点是动力学参数如活化能 E 的计算不涉及反应机理函数的选择, 从而在不预先确定反应机理函数的条件下直接求出反应的活化能 E 。根据 Ozawa 方程^[12]:

$$\log \phi = \log [AE/Rg(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (1)$$

式中 $g(\alpha)$ 为可能机理函数的积分形式, α 为温度 T (K)时的分解率, ϕ 为线性升温速率, R 为气体常数, E 、 A 分别为 Arrhenius 公式中的表观活化能和指前因子。

在多个升温速率 ϕ 下选择相同的转化率 α , 以各个 α 时的 $\ln \phi$ 对 $1/T$ 进行线性回归, 从而求得不同转化率 α 条件下的活化能 E 值。

又因为升温速率对热分析曲线峰顶的温度有很大的影响, 所以根据 Kissinger 方程^[12]:

$$\ln(\phi/T_m^2) = -E/(RT_m) + \ln(AR/E) \quad (2)$$

式中 T_m 为不同升温速率 ϕ 时极大峰位置所对应的温度。以 $\ln(\phi/T_m^2) \sim 1/T_m$ 作图进行线性回归, 从而可求得不同升温速率 ϕ 时的指前因子 A_K 。

1.4.2 β -CD 与 1-MCP 包结物热降解机制的推测

对于一般形式的动力学方程式:

$$d\alpha/dT = [(A/\phi)\exp(-E/RT)] \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

可用微分法和积分法求解该方程式, 式中 $f(\alpha)$ 为可能机理函数的微分形式。将现有的 30 种不同机理函数的积分形式 $g(\alpha)$ ^[12] 及 TG 曲线上取得的基础数据, 代入 Satava-Sestak 方程^[12]:

$$\log g(\alpha) = \log [AE/R\phi] - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (4)$$

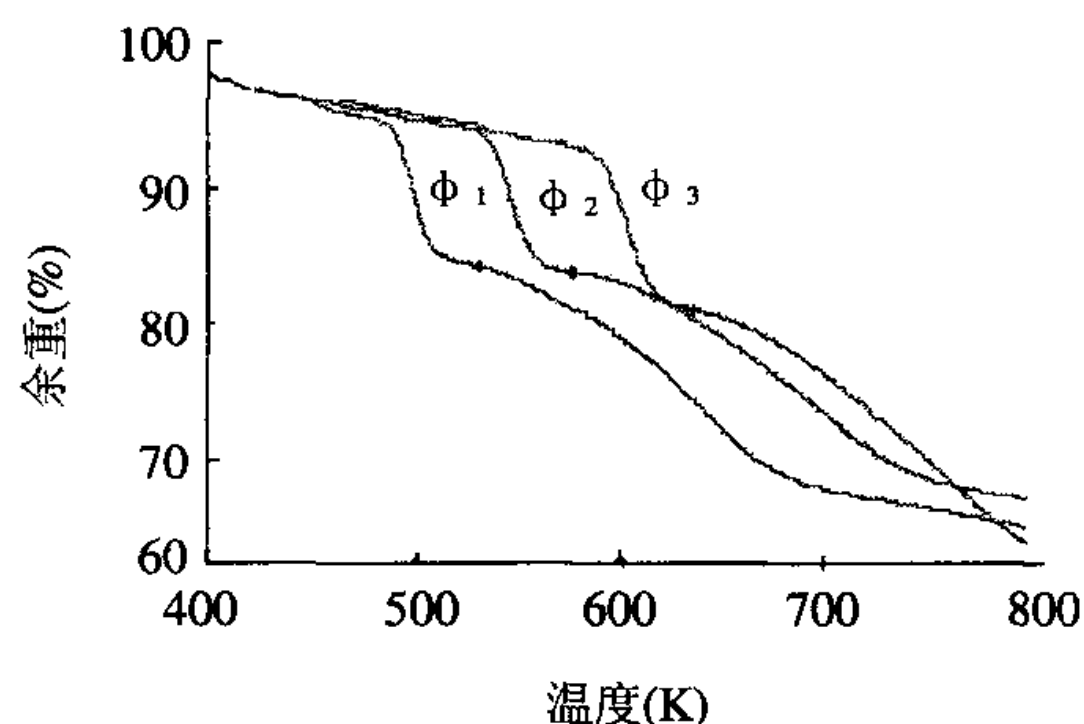
在 ϕ 固定时, $\log [AE/R\phi]$ 是近似常数, 以 $\log g(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图, 方程(4)就是一个线性方程。对于每个固定的 ϕ 及 $g(\alpha)$, 可计算出对应的 E_s 和 A_s , 通常要求保留满足条件 $0 < E_s < 400$ kJ/mol 的 E_s 及相应的 $\log A_s$ 分别用这些 E_s 与 Ozawa 法计算出的 E_o 相比较, 找出满足条件 $|(E_o - E_s)/E_o| \leq 0.1$ 的 E_s , 分别用 $\log A_s$ 与 Kissinger 法求得的 $\log A_K$ 相比较, 找出满足条件 $|\log A_s - \log A_K|/\log A_K \leq 0.2$ 的 $\log A_s$ 。符合上述要求的 $g(\alpha)$ 即确定为该反应的可能机理函数。

2 结果与讨论

2.1 β -CD 与 1-MCP 包结物的热分解行为

β -CD 与 1-MCP 包结物的 TG 曲线如图 1 所示。

由图可知, 随着扫描升温速率 ϕ 的增大, β -CD

图1 β -CD与1-MCP包结物的TG曲线Fig.1 The TG curve of β -CD and 1-MCP inclusion complex in different β

与1-MCP包结物的热分解温度也随着增大, 曲线后移。这是因为 β -CD与1-MCP包结物的分解反应主要是吸热反应, 而 β -CD的导热性差, 反应的进行和产物的析出需要一定的时间。

2.2 反应级数的判断

方程(3)中 $f(\alpha)$ 的函数表达式取决于反应机制, 与反应程度 α 有关, 对于简单反应, $f(\alpha)$ 可用下式表示:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

其中 n 为反应的表现级数。联立方程(3)、(5)可得:

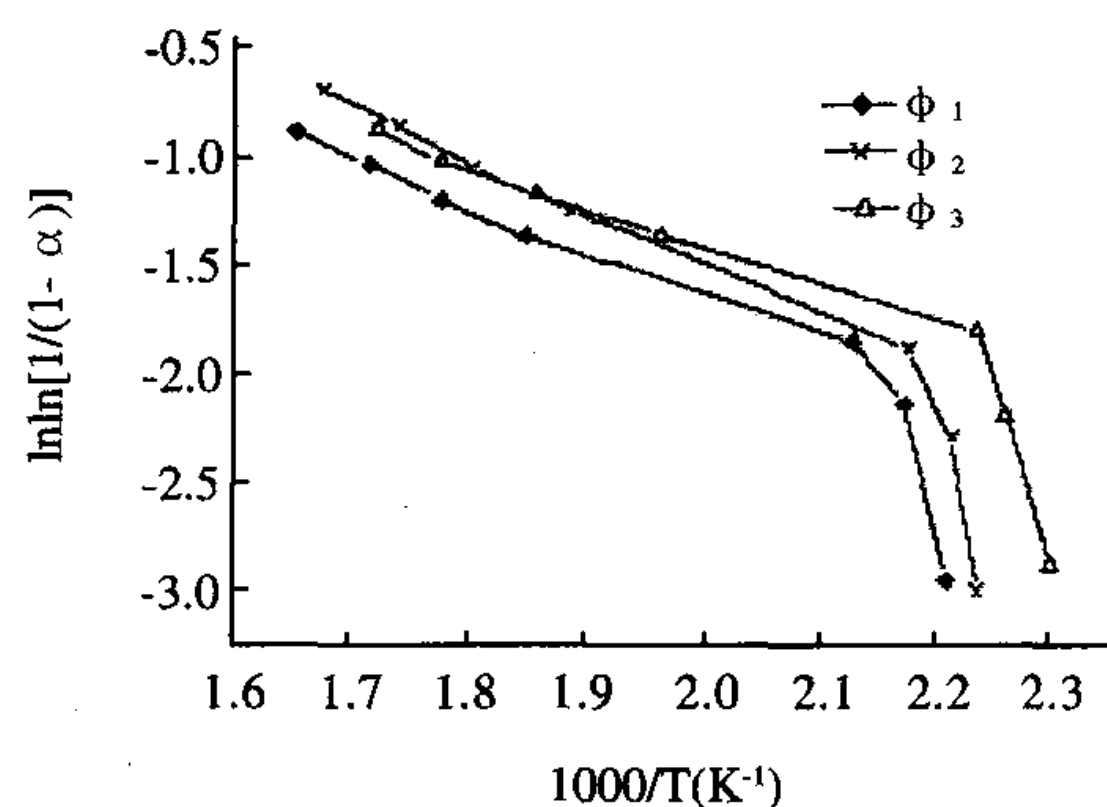
$$d\alpha/dT = [(A/\phi)\exp(-E/RT)] \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

进行一级反应逼近, 可得如下近似解:

$$\ln \ln [1/(1 - \alpha)] = -E/RT + \text{常数} \quad (7)$$

借助方程(7)作图, 当 $n=1$ 时呈直线, 当 $n \neq 1$, 直线下半部出现偏移, $n < 1$ 时, 向左偏移。图2是 β -CD与1-MCP包结物不同升温速率时 $\ln \ln [1/(1 - \alpha)]$ 与 $1/T$ 的关系图。从图2中可以看出, 不同升温速率的 $\ln \ln [1/(1 - \alpha)]$ 与 $1/T$ 之间呈一定的线性关系, 直线下半部分出现偏移, 且都向左偏移。说明 β -CD与1-MCP包结物的热分解反应级数小于1。

2.3 热分解反应动力学

图2 不同升温速率下 $\ln \ln [1/(1 - \alpha)]$ 与 $1/T$ 的关系图Fig.2 The relation of $\ln \ln [1/(1 - \alpha)]$ and $1/T$ in different ϕ

将在 $\phi = 10\text{K/min}$ 升温速率下进行热分解反应的TG分析数据如表1。

把 α 、 ϕ 和 T 代入30种机理函数的 $g(\alpha)$, 得到

表1 β -CD与1-MCP包结物在升温速率为 $\phi = 10\text{K/min}$ 的热分解反应数据表Table 1 Basic data for thermal decomposition process β -CD and 1-MCP by TG

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
α	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
T/K	442.12	447.12	459.62	509.62	537.12	562.12	579.62	604.62	689.62
$1/T(10^3)$	2.262	2.237	2.176	1.962	1.862	1.779	1.725	1.654	1.450

的数据再代入式(4), 以 $\log g(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图, 进行线性回归, 得到的 E_s 、 $\log A_s$ 和 r 见表3。

在多个升温速率 ϕ 下选择相同的转化率 α , 以各个 α 时的 $\ln \phi$ 对 $1/T$ 进行线性回归, 由斜率得到如表2所示的不同 α 条件下的活化能 E_o 值, 其平均活化能 $E_o = 102.37\text{kJ/mol}$ 。

表2 在不同的 α 时用Ozawa法计算得到的活化能 E_o Table 2 The activate energy E_o in different α by Ozawa method

α	0.10	0.15	0.25	0.30	0.35	0.40
$E_o(\text{kJ/mol})$	99.3	80.1	78.4	101.9	135.0	118.7
r	0.9964	0.9958	0.9993	0.9978	0.9999	0.9975

以 $\ln(\phi/T_m^2) \sim 1/T_m$ 作图得到一条线性关系良好的直线, 其回归方程为: $\ln(\phi/T_m^2) = -12.234/T_m + 17.316$, 相关系数 $r = 0.9973$ 。与(2)式对比可知直线的截距为 $\ln(AR/E) = 17.316$, 那么指前因子 $A_k = 4.05 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$ 。

将由机理函数计算的活化能 E_s 、指前因子 $\log A_s$ 与Ozawa法计算所得的 E_o 值和Kissinger法得到的 $\log A_k$ 相比较, 发现10号机理函数的 E_s 满足 $|(E_o - E_s)/E_o| \leq 0.1$, 且 $\log A_s$ 也满足 $|\log A_s - \log A_k|/\log A_k \leq 0.2$, 则可说明 β -CD与1-MCP包结物热分解反应为10号机理函数, 其机理为随机成核和随后生长反应, 所对应的机理函数的微分形式为: $f(\alpha) = [3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}]/2$, 积分形式为: $g(\alpha) = [- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$, 所以该反应机理函数为2/3级反应, 这与2.2中所判断的 β -CD与1-MCP包结物的热分解反应级数小于1相吻合。该反应的活化能 E_s 为 102.14kJ/mol , $\log A_s$ 值为10.56。与文献[14]中计算得到的 β -CD与1-MCP包结物的热分解反应活化能($E = 101.71\text{kJ/mol}$), 相比仅相差0.42%。

3 结论

3.1 根据 β -CD与1-MCP包结物的TG曲线, 随着扫描升温速率 β 的增大, ϕ -CD与1-MCP包结物的热分解温度也随着增大, 曲线后移。

3.2 采用简单图解法进行一级反应逼近, 不同升温速率的 $\ln \ln [1/(1 - \alpha)]$ 与 $1/T$ 之间呈一定的线性关系, 直线下半部分出现偏移, 且都向左偏移。说明 β -CD与1-MCP包结物的热分解反应级数小于1。

3.3 Ozawa法计算所得的平均活化能 $E_o = 102.37\text{kJ/mol}$ 。

表3 β -CD与1-MCP包结物热分解反应的动力学分析结果
Table 3 Results of kinetic analysis for β -CD and 1-MCP

机理函数序号	E(kJ/mol)	logAs	r
1	28.72	4.63	0.9538
2	30.34	4.53	0.9572
3	30.92	3.94	0.9583
4	32.10	4.09	0.9605
5	80.23	5.72	0.9605
6	78.05	6.32	0.9589
7	26.66	3.42	0.9501
8	24.69	3.17	0.9463
9	169.51	14.76	0.9635
10	102.14	10.56	0.9935
11	84.76	8.69	0.9635
12	56.50	6.74	0.9634
13	67.81	7.51	0.9635
14	42.38	5.80	0.9636
15	33.90	5.26	0.9635
16	50.86	6.36	0.9635
17	156.13	9.99	0.9590
18	113.02	10.69	0.9273
19	121.23	11.38	0.9417
20	86.04	9.60	0.9110
21	160.49	8.81	0.9605
22	162.71	7.85	0.9613
23	143.62	11.35	0.9538
24	215.42	15.81	0.9538
25	71.81	7.02	0.9538
26	47.87	5.65	0.9538
27	35.90	5.00	0.9538
28	55.38	9.90	0.9842
29	199.00	18.62	0.9708
30	27.69	6.50	0.9842

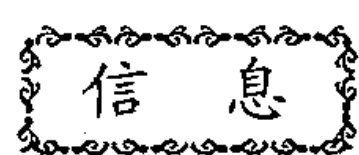
Kissinger法得到的 $A_K = 4.05 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

3.4 采用Satava-Sestak法,并结合Ozawa法和Kissinger法,对 β -CD与1-MCP包结物的热降解反应进行了动力学研究,发现10号机理函数的 E_s 满足 $|(E_o - E_s)/E_o| \leq 0.1$,且logAs也满足 $|\log A_s - \log A_K| / \log A_K \leq 0.2$,则可确

定其热降解反应机理为随机成核和随后生长反应,机理函数的微分形式: $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}/2$,积分形式: $g(\alpha) = [- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$,该反应机理函数为2/3级反应,这与所判断的 β -CD与1-MCP包结物的热分解反应级数小于1相吻合。所对应的活化能 E_s 为102.14kJ/mol,logAs值为10.56。

参考文献:

- [1] 冯仰婕,史永强,何东明,等. 固体热分解动力学的热分析法研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(2): 30-34.
- [2] 冯仰婕,袁军,邹文樵. 热分析法研究聚苯乙烯热降解机制与反应动力学[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(2): 200-205.
- [3] 韩冬芳,马书尚,王鹰,等. 1-MCP对新红星苹果乙烯代谢和储藏品质的影响[J]. 园艺学报, 2003, 30(1): 11-14.
- [4] Sisler E C, Serek M. Inhibitors of ethylene responses in plants at the receptor level: recent development[J]. Physiology Plant, 1997, 100: 577-582.
- [5] 苏小军,蒋跃明. 新型乙烯受体抑制剂——1-甲基环丙烯在采后园艺作物中的应用[J]. 植物生理学通讯, 2001, 37(4): 361~364
- [6] 杨虎清,杜荣茂,向庆宁,等. 1-MCP对植物乙烯反应的抑制和应用[J]. 植物生理学通讯, 2002, 38(6): 611-614.
- [7] 黄怡,范晓东. β -环糊精与尼古丁的包结配位作用[J]. 化学研究与应用, 2004, 15(4): 495-497.
- [8] 赵彦利,刘育. β -环糊精和 α -氨基吡啶包结配合物及其自组装行为[J]. 中国科学, B辑, 2004, 34(1): 68-73.
- [9] 刘育,康诗钊. 超分子体系中的分子识别研究——XXXV. 含吡啶基 β -环糊精衍生物的合成及其对氨基酸分子的手性识别[J]. 中国科学B辑, 2001, 31(3): 214.
- [10] Liu Y, Yang Y W, Cao R, et al. Thermodynamic origin of molecular selective binding of bile salts by aminated β -cyclodextrins[J]. J Phys Chem. B, 2003, 14130-14139.
- [11] Liu Y, Chen G S, Li L, et al. Inclusion complexation and solubilization of paclitaxel by bridged bis(β -cyclodextrin)s containing a tetraethylenepentaamino spacer. J Med Chem, 2003, 46(22): 4634-4637
- [12] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 50-56.
- [13] 何翊,孙挺,杨桂秋,等. 1-甲基环丙烯与 β -环糊精包结构的合成及表征[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(12):1204-1206.



研究发现海水缺氧雌鱼变雄

香港海洋专家最近一项研究发现,海水含氧量不足会令鱼类荷尔蒙变化,出现"颠龙倒凤"的异常现象。低氧环境会令鱼的性能力大减、畸胎大增,加速鱼类绝种的危机。

香港城市大学生物及化学系讲座教授胡绍荣研究海水低氧(Hypoxia)多年,他最近发现鱼类在低氧环境下,荷尔蒙出现异常变化。有关研究于2002年展开,研究员将鱼卵样本分别放在含氧量正常的环境与低氧环境,各自孵化和饲养12w,从而比较两组鱼的孵化率、雌雄比例、性器官发育、精子活跃程度及生存率等。

结果发现,低氧组的鲤鱼性能力比正常组大为逊色,它们的性器官较小,精子活跃程度是正常组别的一半,孵化率较正常组逊色八成,生存率也减半。胡解释,低氧环境下,一种决定鱼类性别的酵素CYP19受到干扰,令鱼类无法制造雌性荷尔蒙,结果孵化出大部分雄鱼,较正常含氧量组别多出约一成半。