

螺旋构象的微环境效应

——在二甲基亚砷-水二元溶剂中糖淀粉的疏水-亲脂包结作用

惠永正 程贤恩 顾建华 蒋锡夔

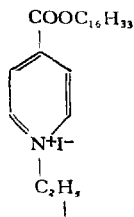
(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文利用表面张力、粘度、电子吸收光谱、电导和旋光谱等方法,研究了在二甲基亚砷(DMSO)-水混合溶剂中糖淀粉的大分子构象及其与极性探针——N-乙基-4-十六烷氧羰基-吡啶盐碘化物(1)相互作用而形成螺旋包结络合物的结果。文中指出,随溶剂 DMSO 含量的减少,糖淀粉分子构象从僵直链的规整螺旋转变至由无规线团区连结的松弛和扩展的螺旋,伴随着粘度和旋光谱的明显变化。糖淀粉与 1 的相互作用机制随溶剂组成变化而不同。当溶剂中 DMSO 的体积分数 Φ_{DMSO} 在大于 0.70 左右的区域时,作用方式类似于偶氮染料,是缔合定位于螺旋区的外围;小于此区域,则受物进入螺旋内穴而形成螺旋包结络合物,旋光谱的研究结果表明此时受物 1 在其紫外吸收峰位置出现新的负 Cotton 效应,即处在高手征性环境中的非手征性受物 1 被诱导出不对称性。由表面张力-浓度曲线,电导等方法测定的包结络合平衡数据给出,特性解离常数 K_d^* 与溶剂组成关系极大,包结驱动力系自本体相转移至非极性相的疏水-亲脂相互作用,得出的最大包结部位数小于 30,也支持了形成螺旋包结物的结论。

糖淀粉具有与环糊精相同的葡萄糖苷键的结合,两者均可与合适的受物形成包结络合物。但对于糖淀粉所形成的包结络合物的研究很少,特别是作为酶催化模型和在物理有机化学研究中提供特殊的微环境上更是空白,而不象环糊精的化学那样已成为十分活跃的研究领域^[1]。糖淀粉与环糊精相比不同的是前者为分子量可变的线形大分子,后者为首尾相接的环状分子,因此糖淀粉必然具有与环糊精不同的包结特性,研究这样的包结特性并在各个领域开拓应用是一个饶有兴趣的研究课题。文献[2,3]已有报道。众所周知,二甲基亚砷(DMSO)作为非质子性的极性溶剂对于一系列有机化学反应具有特殊的溶剂效应,同时也是糖淀粉的一个良溶剂。在 DMSO-H₂O 二元溶剂中,环糊精催化酯水解效应与水相比较要增加 10⁴ 倍以上^[4],因此研究 DMSO-H₂O 二元溶剂中的糖淀粉对其“客体”(受物)的疏水-亲脂包结作用,是进一步开展在 DMSO-H₂O 体系中研究包结对化学反应性影响的基础。

文中选择的受物为 N-乙基-4-十六烷氧羰基-吡啶盐碘化物 (**1**), 这样可以从四个方面来



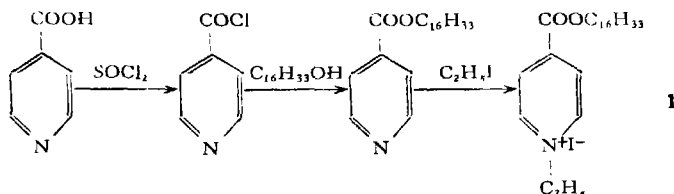
研究糖淀粉对它的包结行为: (i) **1** 是 Kosower 探针(N-乙基-4-甲氧羰基-吡啶盐碘化物)的类似物, 因此亦应表现出溶剂化色差性^[5], 而可能用于研究螺旋内穴的微环境极性. (ii) **1** 具有表面活性, 可用表面张力-浓度 (σ -[**1**]) 曲线测定包结参数. (iii) **1** 的电荷迁移率大小会受溶剂组成和形成包结络合物等因素影响, 因此有可能用电导测定进行研究. (iv) 吡啶核本身的 $\pi-\pi^*$ 吸收带会受包结络合物形成的影响, 紫外吸收光谱也可能是一项可提供形成包结络合物有关信息的方法.

本文主要涉及两个问题, (1) 在 Φ_{DMSO} 值为 1.00 到 0.50 区域内, 上述各种与糖淀粉构象有关的物理性质将有什么变化, (2) 在 DMSO-H₂O 体系中, 受物 **1** 是否能作为“客体”而被包结到糖淀粉的螺旋内穴中. 如果能的话, 是在怎么样的溶剂组成范围之内. 为此目的, 我们使用了表面张力、粘度、电子吸收光谱、电导和旋光谱等方法进行测量, 其中旋光谱的研究揭示了受物 **1** 在手征性环境中被诱导出的不对称性.

一、实验部分

糖淀粉 系本所实验厂生产(批号 8051), 将其悬浮在蒸馏水中用组织捣碎机激烈搅拌二分钟后过滤, 再悬浮搅拌, 反复处理 4—5 次以洗去无机离子, 过滤, 固体用无水乙醇洗三次, 真空加热干燥(78℃), 由粘度法测得平均分子量 $\langle M \rangle_n = 5.70 \times 10^4$, 相应聚合度约 350, 直链纯度 >95%^[6].

N-乙基-4-十六烷氧羰基-吡啶盐碘化物 **1** 的合成



4-十六烷氧羰基吡啶 异菸酰氯按 Meyer 和 Graf^[7] 方法, 从异菸酸和氯化亚砷加热回流 72 小时合成, 经蒸馏纯化. 将异菸酰氯 7 克 (54 毫克分子) 和正十六醇 16 克 (66 毫克分子) 置于三口圆底烧瓶内, 在 90℃ 加热搅拌 3 小时, 将反应物减压蒸馏, 收得产物 12 克 (65%). 产物结构经 ¹H-NMR 和 IR 分析证实.

N-乙基-4-十六烷氧羰基-吡啶盐碘化物 **1** 在圆底烧瓶中放入 12 克 (35 毫克分子) 4-十六烷氧羰基吡啶和 5 克 (32 毫克分子) 碘乙烷, 酯稍过量是为了避免吡啶环上氢被碘代的副反应. 混合物加热回流 4 小时, 呈红棕色, 冷却后经石油醚(60—90℃)和丙酮的混合溶剂[6:1 (v/v)] 重结晶, 得到黄色结晶 8.5 克 (54%), 熔点: 79—81℃. 元素分析符合 **1** 的分子式

$C_{22}H_{37}O_2N$, I.R: [1125, 1290, 1460, 1730, 2860, 2920 厘米⁻¹], NMR: [0.83 (*t*, 3H, N-乙基末端甲基) 4.41 (*t*, 2H, 长链 α 次甲基) 5.15 (*m*, 2H, N-乙基次甲基) 8.51 (*d*, 2H, 吡啶环) 9.65 (*d*, 2H, 吡啶环)].

方法 表面张力测定用滴体积法, 在低于 **1** 的临界胶团浓度的区域内由存在和不存在糖淀粉时的 σ -[**1**] 曲线, 求出包结络合物解离常数 K_d^* 和单个大分子所能包结的分子数 $n^{[2]}$. 由于在 DMSO 含量较高的混合溶剂中低浓度的 **1** 没有足够的 Gibbs 表面过剩吸附, 在 σ -[**1**] 曲线起始段较为平坦, 随着 **1** 浓度的增加, σ 才显著下降, 我们使用后一段的数据来求取 K_d^* 和 n .

十六烷基三甲基氯化铵 (CTACl) 为日本东京化成产品, 使用前未经进一步纯化. 粘度测定用 Ubbelode 稀释式毛细管粘度计测定, 数据按常规方法处理. 电子吸收光谱在上海第三分析仪器厂 710 型可见紫外分光光度计上测定, 为保证电荷转移吸收峰值和紫外吸收峰值的精确性, 同一样品经三次测定求取平均值. 电导测定用上海第二分析仪器厂 DDS-11A 型电导仪配合 AC 15/1 直流检流计进行. 电导池装有恒温夹套, 为消除测定微小电导时恒温水的干扰, 恒温液体用煤油. 根据浓度和电导率计算当量电导. 旋光谱在岛津 ORD/uv-5 型上测定, 池长 0.05 分米, 旋光值用单体克分子旋光值 $[m]_d$ 表示.

所用水均为重蒸后通过离子交换树脂处理, 电导率 $<10^{-6}$ 欧⁻¹; 分析纯 DMSO 加入 KOH 在 120℃ 搅拌加热二小时, 蒸馏纯化. 溶液配制方法如下, 称取一定量的糖淀粉于一定体积的 DMSO 中, 在电磁搅拌下用红外灯微微加热 (低于 50℃) 至溶液澄清, 室温下再加入所需量的水配制成不同溶剂组成的糖淀粉溶液. 溶剂组成用 DMSO 的体积分数 Φ_{DMSO} 表示. 除特注明, 所有实验均在 $35.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下进行.

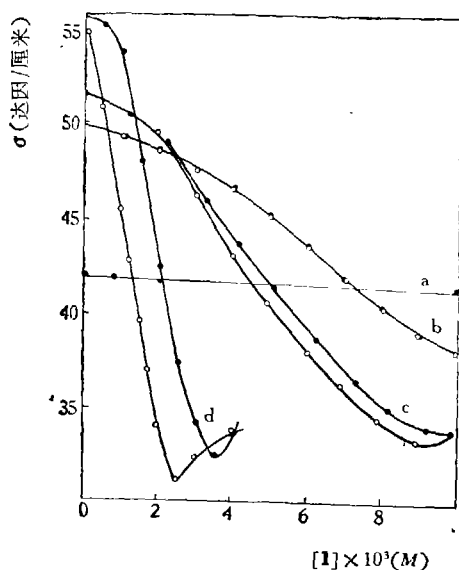
二、实验结果

σ -[1**] 曲线** 图 1 例举了三种不同溶剂组成中加入或不加入糖淀粉时 **1** 的 σ -[**1**] 曲线¹⁾. 在 DMSO 中, 不管加入糖淀粉与否均无表面吸附存在, 二条曲线重合. 随着 DMSO 量的减少, 体系逐渐反映出表面活性, 加入糖淀粉后使曲线向高浓度方向偏移, 程度随 DMSO 量的减少而增加. 表 1 列出了由此计算得到的特性解离常数 K_d^* 和最大包结部位数 n .

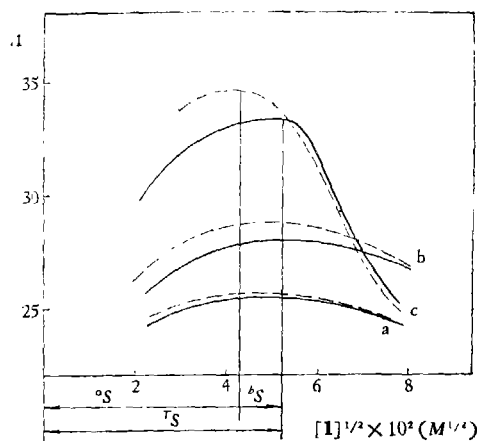
表 1 不同溶剂组成中 **1** 的包结络合数据

受 物	Φ_{DMSO}	特性包结解离常数 K_d^* (毫克分子)	最大包结部位数 n
1	1.00	—	—
	0.70	—	—
	0.65	9.2	26 ± 5
	0.60	2.5	31 ± 3
	0.55	0.82	23 ± 2
	0.50	0.45	20 ± 2
CTACl	0.50	5.7	125

1) σ -[**1**] 曲线有最低点出现, 说明受物样品可能含有少量杂质

图 1 1 的 σ -[1] 曲线

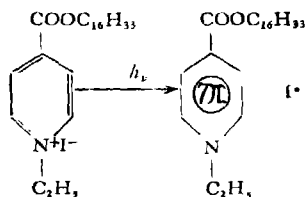
(圈为不加糖淀粉;黑点为[糖淀粉] $=0.526 \times 10^{-4} M$
 Φ_{DMSO} : a. 1.00; b. 0.70; c. 0.65; d. 0.50)

图 2 当量电导 Λ 与受物浓度的关系

(Φ_{DMSO} : a. 0.70; b. 0.60; c. 0.50. 实线为[糖淀粉] $=0.526 \times 10^{-4} M$; 虚线为[糖淀粉] $=0$, 经粘度校正)

电导测定 图 2 为 1 的当量电导 Λ 与浓度的平方根 $[1]^{1/2}$ 关系的实验结果, 所取浓度范围为 $0.4-6.4 \times 10^{-3} M$ 。Butler^[8] 已报道了 20 种以上的电解质在 DMSO 中的电导行为, 指出浓度低于 $10^{-2} M$ 时都遵循 Onsager 方程, 即 Λ 与 $[1]^{1/2}$ 呈现斜率为负的直线, 外推至 c 等于零, 可求得无限稀释的当量电导 Λ_0 , 但图 2 的结果表明对各种比例的溶剂, $\Lambda-[1]^{1/2}$ 都不是直线, 而是具有最高点的曲线, 可能是反映了离子对在稀释时不能充分解离成独立迁移的离子。在同一种溶剂内添加糖淀粉后, 当量电导相应降低, 由于加入糖淀粉后溶液的粘度增大, 也会使当量电导下降, 必须进行粘度校正, $\Lambda = \Lambda' \frac{\eta}{\eta_0}$, Λ 和 Λ' 分别为经校正和实验测定的当量电导, η_0 和 η 分别为加入和不加入糖淀粉时溶液的粘度, 图 2 只给了经过粘度校正的结果。可以看出, 在 $\Phi_{DMSO} = 0.50$ 时, 曲线有明显的下降转折点, 表征着胶团的生成, 最高点相应的受物浓度为临界胶团浓度。

电荷转移 (CT) 吸收峰 1 吸收光后可以观察到电荷转移吸收峰, 由于溶剂极性不同



而对基态和激发态的稳定化作用也不同, 因此吸收峰的位置随溶剂极性而有所位移, 从而可作极性探针使用。有关 1 作为极性探针的研究结果将另文报道。图 3 为 1 在不同比例的 DMSO- H_2O 中的电荷转移吸收峰 λ_{CT} 与溶剂中 DMSO 含量的相关图, 随着 DMSO 比例增加和

溶剂极性的减少, λ_{CT} 向长波方向移动, 这和 Kosower 探针的 λ_{CT} 随溶剂极性减小而红移的结果相符. 根据把 **1** 作为探针的标准, $\Phi_{DMSO} \approx 0.50$ 的溶剂极性相当于正丁醇. 另外, 实验表明, 受物 **1** 的 λ_{CT} 值几乎不受添加糖淀粉的影响.

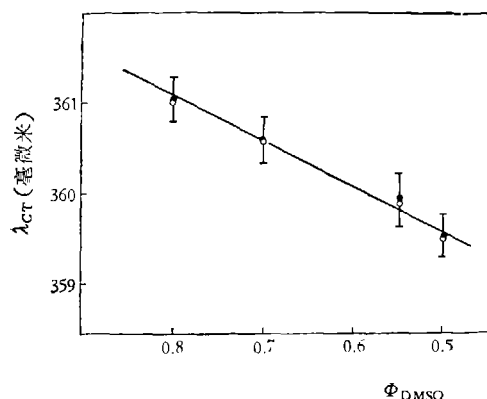


图 3 **1** 的电荷转移吸收峰与溶剂组成的相关

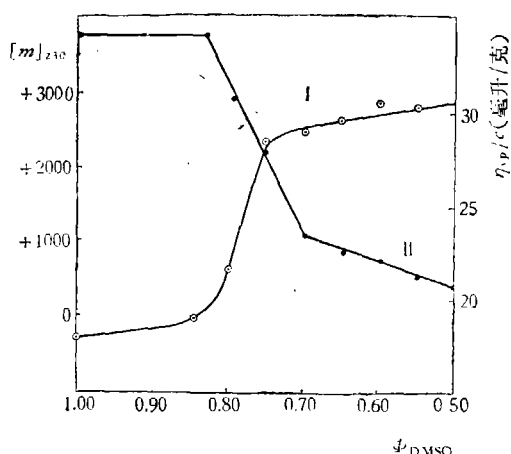


图 4 溶剂组成对糖淀粉溶液粘度和旋光度的影响
 $[糖淀粉] = 0.526 \times 10^{-4} M$, $I. [m]_{230}$, $II. \eta_{sp}/c$

粘度 糖淀粉溶液的流动行为 (以粘度数 η_{sp}/c 表示) 与溶剂组成的关系如图 4 所示. Φ_{DMSO} 从 1.00 至 0.83 左右, 粘度基本维持不变, 但进一步减少即伴随着粘度的急剧下降, 至 0.75 开始又改变至缓慢降低, 这与 Cowie 报道的实验结果趋势一致^[9]. 除了溶剂组成会对糖淀粉溶液的流动行为有显著影响外, 受物 **1** 的加入同样也会引起粘度的变化, 但变化的趋势随溶剂组成改变而各不相同. 图 5 上列出了在不同溶剂组成内, 加入 **1** 对糖淀粉粘度的影响. 可以看出, 有三种不同的情况存在, 即粘度随 **1** 的加入略有增加, 保持不变, 以及降低. 而发生三种情况所有的溶剂组成正与图 4 中三个区域一一对应.

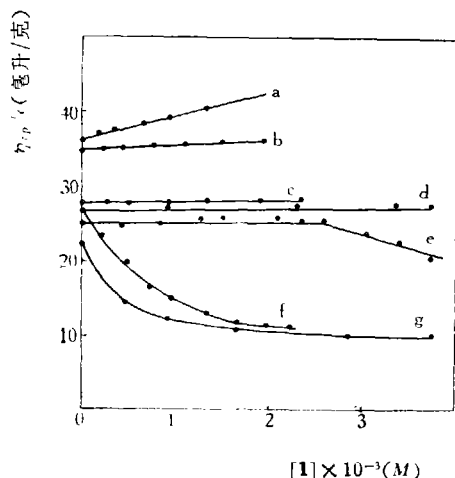


图 5 受物 **1** 的加入对糖淀粉溶液粘度的影响
 $[糖淀粉] = 0.526 \times 10^{-4} M$, 溶剂组成 Φ_{DMSO} : a. 1.00; b. 0.83; c. 0.75; d. 0.70; e. 0.65; f. 0.60; g. 0.55

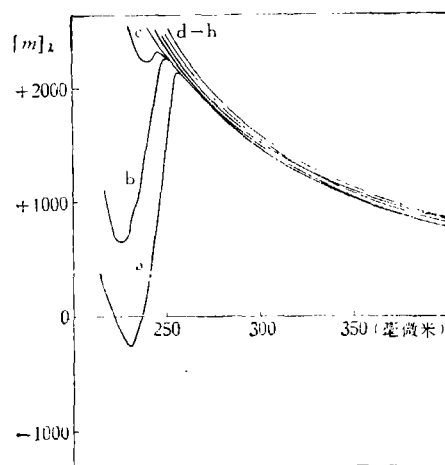


图 6 糖淀粉在 $DMSO-H_2O$ 混合溶剂中的旋光谱
 $[糖淀粉] = 0.526 \times 10^{-4} M$, 溶剂中 $DMSO$ 含量: Φ_{DMSO} : a. 1.00; b. 0.80; c. 0.75; d. 0.70; e. 0.65; f. 0.60; g. 0.55; h. 0.50

旋光谱 当具有光学活性的大分子的构象发生变化,如从无规线团改变至螺旋时,其旋光谱也会相应改变,这一手段已广泛用于聚氨基酸无规线团——螺旋转换的研究上^[10].我们测定了在不同组成的溶剂中糖淀粉的旋光谱,发现同样也可作为研究其构象变化的工具使用.图 6 表明当溶剂中 Φ_{DMSO} 自 0.50 增加至 0.70 时,旋光谱几乎没有变化,但当进一步增加至 0.75 时,则在 230 毫微米处出现负的 Cotton 效应,随着 DMSO 量增加,幅度也随之增大. $[m]_{230}$ 与溶剂组成的关系清晰地反映了这一结果,见图 4 所示.为比较起见,糖淀粉溶液粘度与溶液组成的关系也同时列上.

表 1 已指出,在 DMSO 中糖淀粉不与 **1** 形成包结络合物,而在 $\Phi_{\text{DMSO}} = 0.55$ 的溶剂中,却可形成相当稳定的络合物,显然在这两种不同的情况下反映的旋光谱结果应有明显的不同.图 7 是在纯 DMSO 中的结果,加入 **1** 后反而使负的 Cotton 效应消失.图 8 为在 $\Phi_{\text{DMSO}} = 0.55$ 中的旋光谱,显现出与纯 DMSO 完全不同的变化;只有糖淀粉时无 Cotton 效应,加入 **1** 后在 250 毫微米处诱导出一很强的负峰,同时在 276 毫微米处的峰亦比单是受物时增强了.诱导 Cotton 峰的强度和峰位置与加入 **1** 的量有关,随着加入 **1** 的量增加,紫外区的旋光强度逐渐下降,**1** 的浓度低于 $0.780 \times 10^{-3} M$ 时,诱导峰的位置与在 DMSO 中展现的 Cotton 峰位置接近,均在 230 毫微米左右,但当受物浓度进一步增加,则峰位置向长波偏移,并逐渐出现极强的 250 毫微米峰和次强的 276 毫微米峰.需要指出的是 **1** 的电子光谱的吸收峰在 276 毫微米,因此在 276 毫微米处诱导的 Cotton 峰应要归结于与受物有关的不对称性.

三、讨 论

Fujita 等从光散射和流体动力学的实验结果,推论糖淀粉分子在 DMSO 中是符合僵直链模型的^[11],并用蠕虫链模型的理论计算公式算得出在 DMSO 中糖淀粉分子是取螺旋构象的.

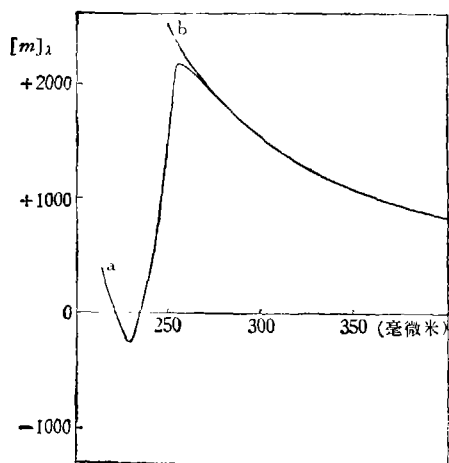


图 7 在 DMSO 中的旋光谱实验结果

(a. $[\text{糖淀粉}] = 0.526 \times 10^{-4} M$, $[\mathbf{1}] = 0$ b. $[\text{糖淀粉}] = 0.526 \times 10^{-4} M$, $[\mathbf{1}] = 1.96 \times 10^{-3} M$)

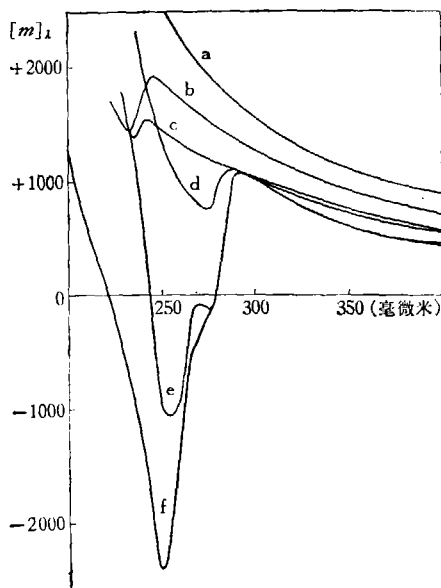


图 8 在 $\Phi_{\text{DMSO}} = 0.55$ 中改变 **1** 的浓度对糖淀粉旋光谱的影响

($[\text{糖淀粉}] = 0.526 \times 10^{-4} M$, 加入 **1** 的浓度 ($10^{-3} M$). a. 0; b. 0.392; c. 0.780; d. 1.17; e. 1.96; f. 2.74)

早期得到的 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 研究结果是与这个推论相符合的, 并认为所以形成螺旋的原因是葡萄糖单元间的 $\text{OH}(2)$ 和 $\text{OH}(3')$ 具有氢键所致^[12], Jacques 进一步肯定了其中 $\text{OH}(3')$ 是质子的给体, 并由此提出在 DMSO 中糖淀粉链具有“实质的右手性螺旋特性”^[13]. 至于糖淀粉在水溶液中的构象则看法不一, 早期认为是无规线团^[14], Hollo 和 Szejtli^[15] 的看法是由无规线团连结的间断螺旋, Senior 和 Hamor 则认为糖淀粉取松弛和扩展的螺旋构象, 中间隔着短的无规线团^[16], 圆二色散 (CD) 的实验结果支持他们的观点^[17]. 不管上述看法的差异, 总可以认为在 DMSO-H₂O 二元溶剂中随 DMSO 含量的增加, 糖淀粉构象中螺旋规整度是要随之增加的. 从聚氨基酸的实验结果得出由于溶剂组成或温度变化所致的线团至螺旋变化要伴随着粘度和旋光度的增加^[16]. 我们的结果表明在 DMSO-H₂O 体系中糖淀粉的螺旋规整度增加时, 也有同样的现象产生. 如图 4 所示粘度和旋光二者的突跃区域是重合的, 粘度和 $[\eta]_{230}$ 在 $\Phi_{\text{DMSO}} < 0.83$ 以后急剧变化, 表征着 Fujita 等论证的糖淀粉规整螺旋的解体.

已有一些文献报道糖淀粉如同多肽, 脱氧核糖核酸等可形成螺旋结构的生物大分子一样, 能与一系列偶氮染料如刚果红^[18,19], calcon^[20], 吡啶橙^[21] 形成络合物. 并从染料的诱导 Cotton 效应和电子迁移能的扰动, 来研究配位体与聚葡萄糖的相互作用, 得出了染料分子是缔合在大分子螺旋外侧的结论, 即形成所谓“超螺旋”的结构. 并导致无手征性的染料分子的诱导不对称性和大分子粘度的增加, 糖淀粉及其衍生物对染料分子的最大缔合部位可超过 200. 从前述结果, 我们已知糖淀粉亦能与 **1** 形成络合物, 同样也能引起粘度和旋光谱的很大变化, 但其作用方式与染料相比更为复杂, 是随溶液组成而反映出相异的变化趋势的. 由图 5 所列的糖淀粉溶液粘度与加入受物浓度的关系, 可求出表征受物对大分子溶液粘度影响的因子 H .

$$H = \frac{\eta_r(\text{糖淀粉-受物络合物})}{\eta_r(\text{糖淀粉})}, \quad (1)$$

式中的 η_r 为相对粘度, H 与受物浓度的关系, 见图 9. 对 **1** 而言, H - $[\text{1}]$ 的关系与 Φ_{DMSO} 有关, 当 $\Phi_{\text{DMSO}} > 0.70$ 时粘度随 **1** 增加而增加, 且 Φ_{DMSO} 越大, 增加趋势越大. 为比较起见, 也列出了 Schulz 报道的在水溶液中糖淀粉与刚果红络合物的结果, 络合物的粘度随受物加入而增加, 他们的工作已证明这是由于受物分子定位在螺旋外侧所具有的特征^[19].

由此可知, 当 $\Phi_{\text{DMSO}} > 0.70$ 时, 糖淀粉与 **1** 的相互作用类似于刚果红一类偶氮染料, 都是定位缔合在螺旋外侧, 只是比起刚果红来结合受物的倾向要小很多. 但 $\Phi_{\text{DMSO}} < 0.65$ 时, 情况就与之完全不同了, 粘度是随 **1** 加入而迅速下降的, 随之趋于恒定, 下降幅度随 Φ_{DMSO} 减少而增加, 说明缔合机制与前不同. 此时糖淀粉的以无规线团区连结的松弛和扩展的螺旋区, 由于 **1** 的插入螺旋内而变得更加紧密, 亦

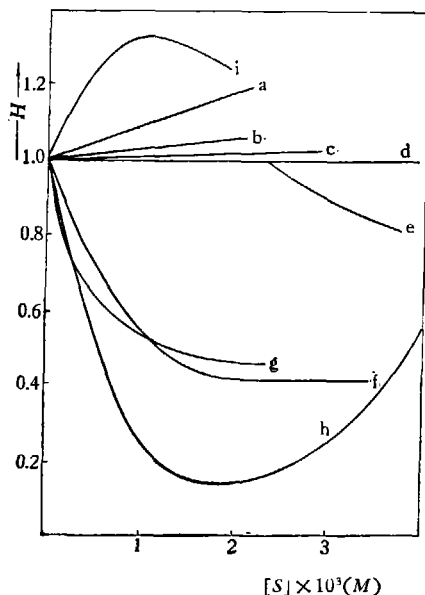


图 9 H 因子与受物浓度的关系

(a—g. $[\text{糖淀粉}] = 0.526 \times 10^{-4} \text{M}$, 受物为 **1**
 Φ_{DMSO} : a. 1.00; b. 0.83; c. 0.75; d. 0.70;
 e. 0.65; f. 0.60; g. 0.55.

h. $[\text{糖淀粉}] = 0.526 \times 10^{-4} \text{M}$, 受物为
 CTACl $\Phi_{\text{DMSO}} = 0.50$

i^[19]. $[\text{糖淀粉}] = 1.735 \text{ 毫克/厘米}^3$, 受物为
 刚果红, 水溶液, 25°C)

即是形成由紧凑短棒以柔性结点相连的构象,由此引起粘度的下降,从而得到了和 Senior 和 Hamori 同样的结论^[16]. 图 9 中 g 和 f 到达粘度不再变化的转折点,即是已形成完全的包结络合物,由此时的糖淀粉和 **1** 的浓度 ($2 \times 10^{-3} M$) 算出最大结合部位数 $n \approx 38$,与表 1 所列由 σ -[**1**] 曲线算出的 20—23 是较为接近的. h 是十六烷基三甲基氯化胺 (CTACl) 的数据,表 1 中已列出了在 $\Phi_{DMSO} = 0.50$ 的溶剂内糖淀粉与 CTACl 形成相互作用的络合物的特性解离常数 K_d^* 和 n . K_d^* 的数据与 **1** 的相比大得很多,但 $n = 125$ 远远大于 **1** 的结果,并超出了螺旋内穴所能容纳的受物最大值,这表明络合物应具有与 **1** 不同的机制,图 10 上的 H -受物浓度关系证实了这个推论,糖淀粉先与 CTACl 形成包结络合物,从而伴随粘度的下降,随着受物的进一步加入,CTACl 开始在螺旋外侧定向而导致粘度的再次上升,从已测定数据可算出 $n > 100$ (H 尚未到达最大值),而受物定位在螺旋外侧时 n 是可高达 200 左右的.

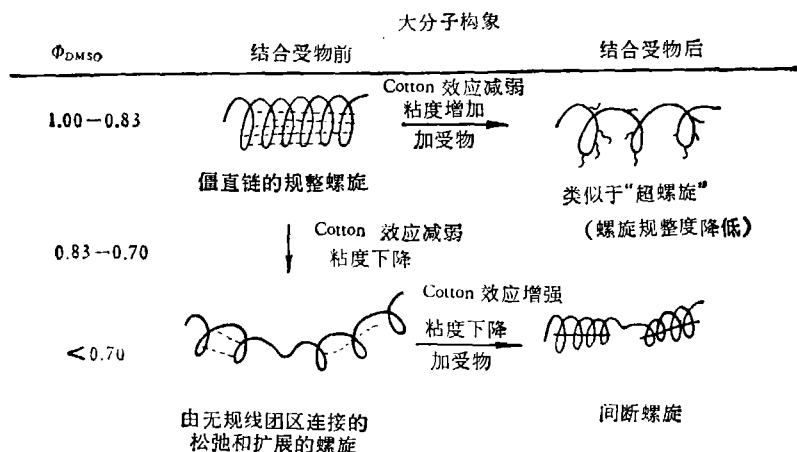


图 10 溶剂组成与添加受物对于糖淀粉大分子构象的影响示意图

Dintzis 和 Tobin 在 Φ_{DMSO} 对糖淀粉旋光值 $[\alpha]$ 的影响研究中报道了 $\Phi_{DMSO} > 0.66$ 后 $[\alpha]$ 是恒值^[21]. Brant 则根据凝胶渗透色谱实验,指出溶剂组成不同,糖淀粉的溶剂化是不同的^[22,23]. 我们的结果也说明糖淀粉分子的行为是随溶剂组成变化,但变化是在一个区域 $\Phi_{DMSO} = 0.83 - 0.70$ 的范围内发生的. 如图 10 所示,在这范围的二侧,大分子结合受物的方式和由此形成的性质也是各不相同的. 在 Φ_{DMSO} 从 1.00 至 0.70 结合受物的倾向很小,但结合受物后会使体系的粘度增加和使糖淀粉分子的 Cotton 效应减弱直至消失,表明使螺旋构象受到扰动. 但是在 Φ_{DMSO} 小于 0.70 以后,则情况完全不同,形成的包结络合物可使体系粘度进一步下降,原来由于溶剂中水量增加而致的 Cotton 效应减弱得到再次增强,亦即促进了螺旋规整性的增加. 正如图 7 中指出的,在纯 DMSO 中糖淀粉本身反映出负的 Cotton 效应,而加入 **1** 后使其消失,意味着外围缔合了受物会使螺旋的高规整度降低. 在这种情况下,没有反映出 **1** 的诱导 Cotton 效应,原因可能有二方面,受物结合量少,以及定位方式与偶氮染料并不相同. 在 $\Phi_{DMSO} = 0.55$ 的溶剂中的旋光谱则与此大不相同,从图 8 上可以看出,诱导出二个峰,其中 250 毫微米的 Cotton 效应要归结于聚葡萄糖的螺旋结构; 276 毫微米的 Cotton 效应的位置与 **1** 的电子吸收光谱峰值 276 毫微米一致,表明是由非手征性但有生色团的受物 **1** 的诱导不对称性引起的. 因此可以认为糖淀粉-受物的缔合是宿主大分子和受物相互作用和相互

诱导出构象变化和不对称性的过程。非手征性的受物分子,由于处于高度规整的手征性螺旋内穴内而诱导出不对称性的实验事实,有可能将聚葡萄糖螺旋内穴作为特殊环境而用于不对称反应上。

在 Φ_{DMSO} 较小的溶剂中,加与不加糖淀粉的受物 **1** 的 $\Lambda-[1]^{1/2}$ 曲线是有差别的(图 2),而且差别与溶剂组成有关,趋势则与 $\sigma-[1]$ 曲线测得的结果相符。对 $\Phi_{\text{DMSO}} = 0.50$ 的溶剂的曲线,以最高点时的临界胶团浓度的差值作为被宿主结合的 **1** 的量,则可分别比较由电导法和 $\sigma-[1]$ 曲线法得到之临界胶团浓度和在此浓度时,被宿主结合的 **1** 的量。

	临界胶团浓度	结合浓度(结合的受物)
电导法	$1.85 \times 10^{-3} M$	15.3
$\sigma-[1]$ 曲线法	$2.50 \times 10^{-3} M$	19.0 (由 K_d^* 算出)

这表明二个独立的方法得出的结果是符合得相当好的。

本来,我们期望以受物 **1**,作为极性探针来指示螺旋内穴的极性以及螺旋包结过程,但是添加糖淀粉几乎不引起 CT 吸收带的位移,这可能是本探针不适合于检测螺旋内穴及本体相之间的极性差异。

在 DMSO 水溶液中,糖淀粉-吡啶橙络合物的解离常数与 DMSO 的比例关系甚小^[21],但糖淀粉与 **1** 的作用却与之完全不同,强烈地依赖于溶剂组成,由此说明二种情况下的结合驱动力是不同的,一般认为前者是由染料与大分子上 OH 形成氢键驱动的,显然不应具有很大的溶剂组成依赖性。但后者的螺旋包结却是疏水-亲脂作用的后果,在内穴极性基本不变的情况下,应与本体相组成相应的“极性”直接有关,亦即包结驱动力应取决于本体相的“极性”。

对于受物 S 和糖淀粉 A 形式包络络合物 SA 的平衡,



其特性解离平衡常数为 K_d^* 。显然,平衡条件下满足下式

$$\mu_{SA}^0 - \mu_S^0 - \mu_A^0 = -RT \ln \frac{1}{K_d^*} \quad (3)$$

μ_{SA}^0 , μ_S^0 和 μ_A^0 分别为包络络合物、受物和糖淀粉的标准化学势,分别以受物在本体相和螺旋内穴中的标准化学势,以 μ_B^0 和 μ_H^0 代替 μ_S^0 和 μ_{SA}^0 ,

则由(3)式得

$$\mu_B^0 - \mu_H^0 = \mu_A^0 - RT \ln \frac{1}{K_d^*}. \quad (4)$$

如假设受物在 DMSO-H₂O 二元混合溶剂中的化学势具有加和性,则

$$\mu_B^0 = \Phi_{\text{DMSO}} \mu_{\text{DMSO}}^0 + (1 - \Phi_{\text{DMSO}}) \mu_W^0 \quad (5)$$

μ_{DMSO}^0 和 μ_W^0 分别为受物 S 在纯 DMSO 和纯水中的标准化学势。将(5)式代入(4)式,可得恒温条件下

$$\Phi_{\text{DMSO}} = A + B \ln \frac{1}{K_d^*}, \quad (6)$$

式中 A, B 皆为常数。因此由 Φ_{DMSO} 对 $\ln 1/K_d^*$ 作图应为一直线。

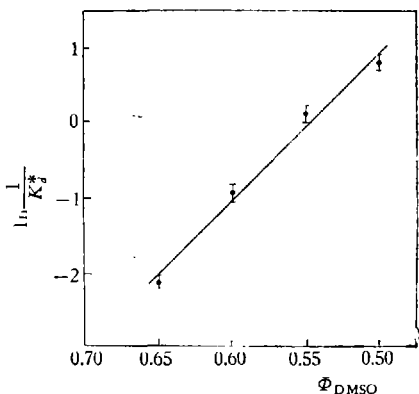


图 11 $\ln \frac{1}{K_d^*}$ 与溶剂组成的关系

图 11 的实验结果肯定了这一推论, 由此说明疏水-亲脂作用确系形式包结络合物的驱动力。

四、结 论

1. 在 DMSO-H₂O 二元溶剂中糖淀粉分子的构象受溶剂组成的影响很大。在纯 DMSO 中, 大分子链取僵直的螺旋结构, Φ_{DMSO} 自 0.83 开始, 规整螺旋逐渐解体至 0.70 形成带有无规线团区连结的扩展螺旋。

2. 在 $\Phi_{\text{DMSO}} < 0.70$ 时, 糖淀粉可与 N-乙基-4-十六烷氧羰基-吡啶盐碘化物形成螺旋包结物, 其稳定性随 Φ_{DMSO} 的减小而增加。

3. 具有生色团但非手征性的 N-乙基-4-十六烷氧羰基-吡啶盐碘化物处于高度规整的手征性螺旋内穴内可诱导出不对称性, 因此可认为糖淀粉-受物的缔合是宿主大分子和受物分子相互作用而诱导出构象变化和不对称性的协同过程。

中国科学院上海药物研究所沈春镒协助测定旋光谱, 特表谢意。

参 考 文 献

- [1] Bender, M. L. & Komiyama, M., *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, 1978. Griffiths, D. W. & Bender, M. L., *Adv. Catal.*, **23**(1973), 209. Bender, M. L. & Komiyama, M., *Bioorganic Chemistry* (Ed. Tamelen. Van. E. E.), Vol. 1, chap. 2, Academic Press, New York, 1977.
- [2] 惠永正、顾建华, 化学学报, **39** (1981), 309.
- [3] 惠永正、顾建华、蒋锡夔, 化学学报, **39** (1981), 376.
- [4] Siegel, B. & Breslow, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(1975), 6869.
- [5] Reichardt, C., in *Organic Liquids: Structure, Dynamics and Chemical Properties*, (Ed. Buckingham, A. D. et al.), John Wiley & Sons, 1978, 269.
- [6] 血浆代用品研究协作组, 化学学报, **36** (1978), 49.
- [7] Meyer, H. & Graf, R., *Ber.*, **61**(1928), 2206.
- [8] Butle, J. N., *J. Electroanal. J., Chem. and Interfacial Electrochem.* **14**(1967), 89.
- [9] Cowie, J. M. G., *Makromol. chem.*, **59**(1963), 189.
- [10] Teramoto, A. & Fujita, H., *Adv. Polymer Sci.*, **19**(1975), 65.
- [11] Fujita, M., et al., *Biopolymers*, **12**(1973), 1177.
- [12] Casu, B., et al., *Tetrahedron*, **22**(1966), 3061.
- [13] Jacques, M. St., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(1976), 4386.
- [14] Banks, W. & Greenwood, C. T., *Starke*, **23**(1981), 300; *Biopolymers*, **11**(1972), 315.
- [15] Hollo, J. & Szejtli, J., in *Starch and its Derivatives* (Ed. Radley, T. A.), 4th ed., Chapman and Hall, London, 203.
- [16] Senior, M. & Hamori, E., *Biopolymers*, **12**(1973), 65.
- [17] Lewis, D. G. & Johnson, Jr. W. C., *ibid.*, **17**(1978), 1439.
- [18] Bossler, H. M. & Schulz, R. C., *Kolloid Z.*, **239**(1970), 578.
- [19] Schulz, R. C. & Trisnadi, T. A., *Makromole, Chem.*, **177**(1976), 1771.
- [20] Nishida, K., *Colloid polymer Sci.*, **252**(1974), 1001.
- [21] Dintzis, F. P. & Tobin, R., *Biopolymers*, **7**(1969), 581.
- [22] Straub, P. R. & Brant, D. A., *ibid.*, **19**(1980), 639.
- [23] Jordan, R. C. & Brant, D. A., *Macromolecules*, **13**(1980), 491.