

β -环糊精与肉桂醛包合物的制备 及热分解动力学研究

李光水¹, 夏文水²

(1.中国科学技术大学化学系, 安徽 合肥 230026; 2.江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 采用饱和溶液法制备了肉桂醛与 β -环糊精的包合物, 用红外光谱、X射线衍射和核磁共振对其进行表征, 证实了包合物的形成。热重法分析了包合物的热分解动力学机理, 确定包合物在氮气的分解反应属于成核和核成长为控制步骤的A1机理, 热分解反应表观活化能为167.64 kJ/mol, 频率因子为 $2.18 \times 10^{15}/s$ 。包合物在氮气中热分解动力学方程式为 $d\alpha/dt = 2.18 \times 10^{15} \cdot e^{-167.64 \times 10^3/RT} \cdot (1-\alpha)$, 动力学补偿效应表达式为 $\ln A = 0.19344E + 2.19186$ 。

关键词: 肉桂醛; β -环糊精; 包合物; 制备; 热分解动力学

Kinetics of Thermal Decomposition of the Inclusion Complex of Cinnamaldehyde and β -cyclodextrin

LI Guang-shui¹, XIA Wen-shui²

(1.Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, China;

2.College of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: An inclusion complex composed of Cinnamaldehyde and β -cyclodextrin was prepared by solution-heating and the properties of the compound was investigated by using the IR absorption spectra, powder X-ray diffractometry and nuclear magnetic resonance. The kinetic behavior and process of thermal decomposition of the complex was studied by thermogravimetry. The decomposition reaction was controlled by random nucleation and subsequent growth mechanism (A1). Accordingly, kinetic equation can be deduced as, $d\alpha/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-\alpha)$. The kinetic compensation equation is $\ln A = 0.19344E + 2.19186$.

Key words: cinnamaldehyde; β -cyclodextrin; inclusion complex; preparation; thermal decomposition kinetic

中图分类号: O623.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)02-0142-04

β -环糊精立体结构呈中空圆台, 空腔内呈强的疏水性, 腔外呈亲水性, 能够包络许多天然和人工合成的化合物分子, 从而改变客体分子的状态、稳定性等理化特性。因 β -CD无毒, 已成功地应用于制药^[1~3]、食品^[4,5]和香料工业^[6]。 β -CD包合物的热分解研究虽已有报道^[7~10], 但香料包合物的热分解动力学研究却不多见^[11,12]。

肉桂醛又称桂醛、RQA, 化学名称为苯丙烯醛, 有刺鼻的药香气味, 食品工业中用作香料, 同时又有抑菌作用。但肉桂醛易挥发、易氧化, 从而影响了其使用效果。王伟等研究了以阿拉伯树胶和麦芽糊精为壁材, 喷雾干燥法制备微胶囊化肉桂醛的工艺条件^[13]。本文采用 β -CD将其进行包合以期达到改善其性质的目的。实验制备了肉桂醛- β -CD包合物, 选择红外光

谱、X-射线衍射及核磁共振方法对包合物进行了鉴定, 并采用单条TG曲线对包合物的热分解动力学机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Avance400核磁共振仪 德国Bruker公司; D/max- τ AX射线衍射仪 日本理学电机公司; DT-40热分析系统 日本岛津; β -环糊精 上海化学试剂公司、肉桂醛 中国医药上海化学试剂公司; 均为分析纯。

1.2 肉桂醛与 β -环糊精包合物的制备

将经两次重结晶的 β -CD溶于55℃水中制成饱和溶液, 按 β -CD与肉桂醛的物质的比1:1加入肉桂醛, 恒温搅拌3h后逐渐降温, 析出晶体, 经过滤、洗涤、

收稿日期: 2003-12-05

作者简介: 李光水(1966-), 男, 副教授, 硕士, 主要从事微胶囊和超分子化学等方面的研究。

干燥后得包合物样品。

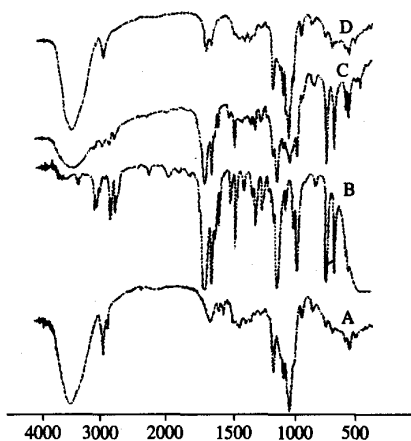
1.3 包合物的TG分析

称取 5.0mg 包合物置于热重仪内, 高纯氮气流量为 40ml/min 环境下, 以 5℃/min 升温速率进行热重分析。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

将单一的 β -CD、肉桂醛以及两者的混合物和包合物进行红外光谱分析, 见图 1。经比较可知: (1)形成的包合物的红外吸收峰与 β -CD、肉桂醛及其混合物的红外吸收峰明显不同。(2)形成的包合物的红外吸收峰与混合物及肉桂醛的红外吸收峰相比, 峰强度减弱, 这是由于主客体之间是通过疏水-疏水, 范德华-色散力等弱作用而结合起来, 没有形成新的化学键, 因而没有引起客体分子中断 C-H 的吸收峰发生外移。(3)在 1680cm^{-1} 附近的肉桂醛的 C=O 吸收峰, 在形成包合物后, 吸收峰向低波数方向移动, 这可能是由于 C=O 与 β -CD 上的羟基发生了氢键缔合作用。(4)在 1625cm^{-1} 附近的苯环呼吸振动峰, 形成包合物后位置不变, 而峰形减弱, 这是由于苯环进入环糊精内腔中, 环振动受到抑制。



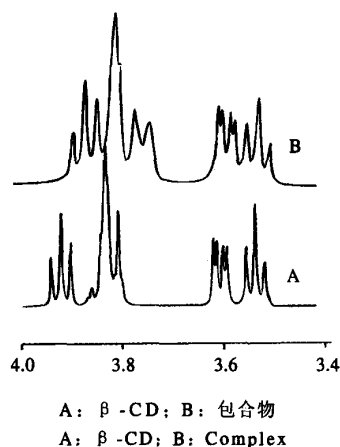
A: β -CD; B: 肉桂醛; C: 混合物; D: 包合物
A: β -CD; B: Cinnamaldehyde; C: Physical mixture; D: Complex

图 1 试样的红外光谱

Fig.1 The IR spectra of samples

2.2 核磁共振谱

包合物的部分核磁共振谱见图 2。从图 2 可以看出, 由于 β -CD 内的 H-3, H-5 受到客体分子的屏蔽, 苯环的环电流的各相异性, 范德华力等影响, 使其化学位移向高场移动, 由此可以推断出客体在 β -CD 空腔内发生了包结。由于 H-3 的化学位移较 H-5 明显, 可推测客体分子可能是从宽口端进入 β -CD 主体空腔的^[14]。

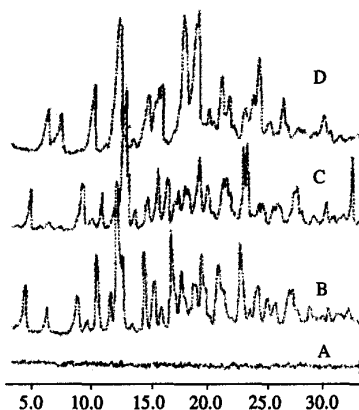


A: β -CD; B: 包合物
A: β -CD; B: Complex

图 2 部分核磁共振谱

Fig.2 Partial ^1H NMR spectra

2.3 X-射线粉末衍射分析



A: 肉桂醛; B: β -CD; C: 混合物; D: 包合物
A: β -CD; B: Cinnamaldehyde; C: Physical mixture; D: Complex

图 3 试样的 X-射线衍射图

Fig.3 Powder X-ray diffraction patterns

试样经 X-射线衍射法测定, 得到衍射图 3。由图 3 可见, 包合物(β -CD·肉桂醛)的衍射图明显不同于主客体混合物(β -CD+肉桂醛混合物)的衍射图, 与 β -CD 及肉桂醛的衍射图也有明显差异, 表明 β -CD 和肉桂醛发生了包合作用, 形成了新物质。

在图 3 中, 包合物的衍射图在 2θ 为 7° 处出现一衍射峰, 且比较明显, 说明 β -CD 和肉桂醛形成了包合物; 6° 左右的峰较 β -CD 强, 表明其 2 倍 β -CD 空腔高度排列较明显, 及呈现“通道”堆积结构。 12° 处峰强减弱, 表明 2 倍 β -CD 空腔轴向堆积明显。

另外图中包合物的衍射峰数目明显减少, 表明包合物轴向结构周期明显^[15]。

2.4 包合物的热分解动力学

根据非等温反应动力学理论, 线性升温条件下的分解反应动力学方程为:

$$\beta \cdot d\alpha/dT = A \cdot e^{-E/RT} \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α 为在温度 T 时的反应分解分数; $f(\alpha)$ 为动力学机制, 为 α 的函数; A 为频率因子 (min^{-1}); E 为活化能 (J/mol); T 为反应温度 (K); β 为线性升温速率 ($^{\circ}\text{C/min}$)。

单条 TG 曲线研究固相相分解反应非等温动力学, 通常采用 Doyle 机理方程(2):

$$\ln F(\alpha) = \ln A E / \beta R - 5.3305 - 1.052 E / R \cdot 1/T \quad (2)$$

式中, $F(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha)$ 。由式(2)可知, $\ln F(\alpha)$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线。可取 16 个常见固体热分解反应机理^[16]分别代入式(2), 用最小二乘法求其线性相关系数 γ 。同时, 从直线的斜率中求得反应活化能 E ; 从截距中求得反应频率因子 A 的值。

为了进行对比, 我们也采用了 Coats-Redfern 方程(3)求取动力学参数:

$$\ln(F(\alpha)/T^2) = \ln A R / \beta E (1 - 2RT/E) - E/R \cdot 1/T \quad (3)$$

式(3)中 $2RT/E$ 项值若随温度变化很小, 在程序升温过程中可视为常数, 故 $\ln(F(\alpha)/T^2)$ 对 $1/T$ 作图应是一条直线, 从斜率可求得反应活化能, 取反应过程的平均温度, 从截距中可求得反应频率因子 A 。

图 4 是包合物分解过程中 α - T 的关系图。

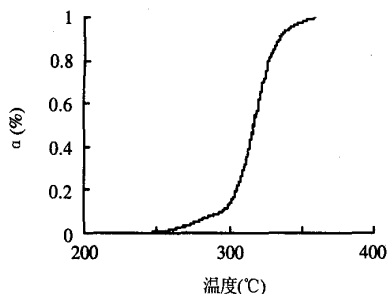


图 4 包合物热分解的 α - T 关系图

Fig.4 α vs T of complex in thermal decomposition

采用 Doyle 方程和 Coats-Redfern 方法代入 α 和 T 的实验数据分别对包合物热力学进行了参数计算, 表 1、表 2 列出了这两种方法计算包合物在氮气中的热分解反应动力学的计算结果。由表 1、表 2 可以看出, 两种计算方法的结果比较接近, 但由于应用 Doyle 方程的条件比 Coats-Redfern 方法更严格, 其拟合的相关性较 Coats-Redfern 方法普遍有所提高。

从表 1、表 2 的数据可以看出, 扩散机理、相界面反应机理和成核和核成长机理的相关系数均大于 0.99, 特别是 Avrami-Erofeev 的核生成和核成长机理的相关性最好、平均标准偏差也最小, 其中尤以 A1 机理的相关性最好。因此从考虑相关系数和平均标准偏差这二方面

表 1 各种固相反应机理对包合物热分解反应, 据式(2)拟合结果

Table 1 Results calculated using Equ(2) for different solid state reaction mechanisms for decomposition of complex

Symbol	γ	SD	E(kJ/mol)	$\ln A(\text{s}^{-1})$
D1	0.98311	0.72705	267.74	54.57
D2	0.98773	0.65503	283.96	57.62
D3	0.99291	0.53722	307.62	61.55
D4	0.98971	0.61470	291.53	57.85
R2	0.99078	0.29508	147.95	30.17
R3	0.99291	0.26861	153.81	31.09
A1	0.99553	0.23185	167.64	35.32
A1.5	0.99553	0.15457	111.76	23.90
A2	0.99553	0.11593	83.82	18.28
A3	0.99553	0.07728	55.88	12.77
P1	0.98311	0.36352	133.87	27.67
P2	0.98311	0.18176	66.94	14.56
P3	0.98311	0.12117	44.62	10.36
P4	0.98311	0.09088	33.47	8.35
C1.5	0.83074	0.44929	45.97	11.84
C2	0.83074	0.89858	91.94	21.85

表 2 各种固相反应机理对包合物热分解反应, 据式(3)拟合结果

Table 2 Results Calculated Using Equ(3) for Different Solid State Reaction Mechanisms for Decomposition of Complex

Symbol	γ	SD	E(kJ/mol)
D1	0.98180	0.72996	272.18
D2	0.98682	0.65765	289.24
D3	0.99243	0.53913	314.12
D4	0.98897	0.61715	297.20
R2	0.9894	0.29741	146.14
R3	0.9919	0.27053	152.32
A1	0.99500	0.23222	166.87
A1.5	0.99470	0.15495	108.08
A2	0.99437	0.11632	78.69
A3	0.99360	0.07770	49.30
P1	0.98035	0.36644	131.34
P2	0.97693	0.18468	60.93
P3	0.97262	0.12410	37.46
P4	0.96710	0.09381	25.72
C1.5	0.77043	0.44597	38.87
C2	0.80376	0.89526	87.23

出发, 包合物分解反应取成核和核成长控制的 A1 机理比较合理。

按相关性较好的 Doyle 方程来求取动力学参数, 计

算氮气中的热分解活化能 $E=167.64\text{KJ/mol}$, $\ln A=35.32/\text{s}$ 。求得的热分解活化能在热分解温度范围内均满足 Doyle 方程的 $20 \leq E/RT \leq 60$ 这一假设, 说明采用 Doyle 方程是合理的, 故相应的动力学方程式为:

$$d\alpha/dt=2.18 \times 10^{15} \times e^{-167.64 \times 10^3/RT} \times (1-\alpha) \quad (4)$$

根据动力学补偿效应表达式: $\ln A=aE+b$, 式中 a , b 为补偿参数, 利用表 3 中的数据, $\ln A \sim E$ 进行线性拟合, 求得补偿参数 $a=0.19344$, $b=2.19186$, 相关系数 $r=0.99924$, 则包合物在氮气中热分解动力学补偿效应表达式为 $\ln A=0.19344E+2.19186$ 。

参考文献:

- [1] John L Kooniz, Joseph E Marcy, William E Barbeau, et al. Stability of natamycin and its cyclodextrin inclusion complexes in aqueous solution[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 7111-7114.
- [2] Bo Tang, Li Ma, Huai-You Wang, et al. Study on the supramolecular interaction of curcumin and β -cyclodextrin by spectrophotometry and its analytical application[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 1355-1361.
- [3] Susana S. Braga, Paulo Ribeiro-Claro, Martyn Pillinger, et al. Encapsulation of sodium nimesulide and precursors in β -cyclodextrin[J]. Org Biomol Chem, 2003, (1): 873-878.
- [4] Qi, Helena, Remmert, et al. Dry, edible oil and starch composition. US6638557, 2003-10-28.
- [5] Kamasaka, Hiroshi, Okada, et al. Method for producing phosphorylated saccharides. US6268182, 2001-7-31.
- [6] Trinh, Toan. Non-destructive carriers for cyclodextrin complexes. US5384186, 1995-1-24.
- [7] S Kohata, et al. Thermochim Acta, 1993, 217: 187-198.
- [8] 郑瑛, 翁家宝, 陈日耀. β -环糊精与苯丙氨酸包络物热分解反应动力学研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1997, 13(1): 56-59.
- [9] 刘云珍, 邱健斌, 郑瑛, 等. DTA 测定 β 环糊精与苯丙氨酸包络物分解反应活化能[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1998, 14(3): 55-57.
- [10] 陈培丰. β -环糊精与甲基橙热分解反应动力学的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1998, 14(2): 47-50.
- [11] 田圣军, 成庆堂, 席国喜, 等. β -CD 与乙酸苄酯包合物的制备及其热分解研究[J]. 物理化学学报, 1997, 13(5): 459-465.
- [12] 李光水, 雍国平, 闫向阳, 等. 香兰素与 β -环糊精包合物热分解动力学研究[J]. 食品科学, 2002, 23(11): 42-44.
- [13] 武伟, 杨连生, 谭龙飞. 肉桂醛缓释微胶囊的制备研究[J]. 食品科学, 2002, 23(3): 70-73.
- [14] Nishijo J, Yasuda M, Nagai M, et al. Chem Pharm Bull, 1992, 40: 2591.
- [15] 雍国平, 李光水, 郑飞, 等. β -环糊精包合物的结构研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(7): 1124-1126.
- [16] 李峰, 何静, 杜以波, 等. α -磷酸铝的制备及热分解非等温动力学研究[J]. 无机化学学报, 1999, 15(1): 55-60.

信息

美国专家研制出预防食品过敏疫苗

据海外媒体报道, 美国斯坦福大学的戴尔·梅津及其同事日前在《变态反应》杂志上发表一份报告说, 一种由花生、牛奶或小麦与被灭活的细菌组成的疫苗有助于防止食品过敏。

研究人员对狗所做的一项试验结果表明, 这种疫苗可使狗在 3 个月内减少过敏反应或者完全阻止过敏反应。他们在对 9 只接受了这种疫苗的狗进行观察后发现, 其中 4 只对花生过敏, 5 只对牛奶和小麦过敏。在注射疫苗后的 10 周里, 这些狗对花生、牛奶和小麦的承受能力强多了。

这项以所谓卫生假设为依据进行的试验表明, 正是现代工业国家里太多的卫生措施阻止了人体对过敏的适应能力。

在疫苗中使用的细菌会引起肠胃感染, 但它作为疫苗一部分, 会引起免疫反应。它的目的是促进免疫系统, 使人体以后能够更好地防止过敏。

专家们认为, 目前还需要进一步观察在注射疫苗的狗身上是否出现副作用后, 方可转入对人体进行临床试验。

目前, 尚没有治疗人体食品过敏的有效方法。一些对坚果或牛奶过敏的人, 在少量摄入这类食物后就可引起过敏反应, 乃至致命的过敏性休克。