

# 光度法研究八元瓜环 与食用色素-日落黄和靛蓝的相互作用

郑利梅<sup>1</sup>, 王秋丽<sup>2</sup>, 豆超群<sup>1</sup>, 展海军<sup>1</sup>, 陶 朱<sup>3</sup>

(1. 河南工业大学化学化工学院, 河南郑州 450001;

2. 郑州大学, 河南郑州 450001;

3. 贵州大学应用化学研究所, 贵州贵阳 550025)

**摘要:**利用紫外可见吸收光谱法研究了八元瓜环(Q[8])与食用色素靛蓝(g2)和日落黄(g3)的相互作用情况。考察了溶液的酸度对作用体系的影响。计算了稳定常数,测定了作用体系的校正曲线。结果表明,八元瓜环与客体的相互作用随客体及溶液pH的不同而有所改变。pH>5.3,Q[8]与日落黄(g3)能够发生明显的相互作用,形成作用比为2:1的稳定配合物,而Q[8]与靛蓝(g2)则在pH<10.8时,才能形成配比为1:2的稳定配合物。这对于研究瓜环与食用色素的包结和缓释等在食品添加剂的开发和应用方面具有重要的研究价值。

**关键词:**分光光度法,八元瓜环,日落黄,靛蓝,相互作用

## Study on the self-assembled inclusion complexes about cucurbit [8]uril with sunset yellow and indigo dye

ZHENG Li-mei<sup>1</sup>, WANG Qiu-li<sup>2</sup>, DOU Chao-qun<sup>1</sup>, ZHAN Hai-jun<sup>1</sup>, TAO Zhu<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. Institute of Applied Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Interaction between Q[8] with sunset yellow and indigo dye have been investigated by using ultraviolet-visible absorption spectrophotometry. The influence of pH on the interaction was studied in details. The results showed that the stability of the inclusion complexes was related to the guests and the pH of solution: Q[8] can interact with guest of g3 completely with a ratio of 2:1 at pH > 5.3. However, the inclusion complexes of Q[8] and g2 completely with a ratio of 1:2 at pH < 10.8. Inclusion and release about cucurbit [n]uril and food dye had been researched and this maybe have important values in development and application of food additives.

**Key words:** spectrophotometry; cucurbit [8]uril; sunset yellow; indigo dye; interaction

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)11-0114-03

瓜环(cucurbit [n]urils, n = 5~8) Q[n]<sup>[1-3]</sup>是超分子化学中继冠醚、环糊精、杯芳烃之后备受瞩目的一类新型笼状大环主体分子化合物,由于瓜环具有独特的疏水性笼体空腔,可以包含多种有机物;两端分布的多个羰基可以通过离子-偶极作用或氢键作用来键合阳离子或有机分子的带电部分,形成各种自组装主-客体包结物、分子胶囊或超分子实体。进而改变这些物质的性能。随着主客体化学理论不断完善,瓜环作为一种新型主体化合物受到了广泛

的关注,并逐渐成为超分子化学研究领域中的一个热点<sup>[4-10]</sup>。然而相对于环糊精等前几代超分子在生物、食品和药物分析等方面的广泛研究及应用而言,对于瓜环在食用色素方面的已有的研究工作仅处于起步阶段。日落黄和靛蓝是目前被我国食品添加剂食用卫生标准(GB2760-1996)列入的人工合成色素,合成色素由于颜色更加鲜艳,不易褪色,且价格较低,而被企业广泛使用。目前此类色素的测定方法主要有紫外可见光谱,荧光光谱,红外光谱,电化学方法等。本文采用分光光度法考察了八元瓜环与食用色素日落黄和靛蓝相互作用的性质及影响作用的因素;测定了包结物的稳定常数;初步探讨了pH的变化对作用体系的影响,并得到了较好的结果。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

收稿日期: 2010-09-25

作者简介: 郑利梅(1978-),女,讲师,研究方向:分析化学及超分子化学。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20961002);河南工业大学基金(10XZR017)。

八元瓜环(Q[8]) 贵州大学应用化学研究所提供,配制成  $1.00 \times 10^{-4}$  mol/L 的水溶液;食用色素靛蓝和日落黄 分别记为  $g_2$  和  $g_3$ ,分析纯,购自成都贝斯特试剂有限公司,配制成浓度为  $1.00 \times 10^{-3}$  mol/L 的溶液;实验用水 二次蒸馏水。

722 型分光光度计 上海第三分析仪器厂; pHS-3C型酸度计 上海雷磁仪器厂。

## 1.2 实验方法

1.2.1 光谱的测定 分别移取一定体积的  $g_2$  和  $g_3$  溶液于 25mL 的容量瓶中,加入适量 Q[8] 溶液,用水定容后配成具有不同主体和客体物质的量之比的系列溶液。分别采用摩尔比法和等摩尔比连续变化法测定它们之间的相互作用比。

1.2.2 pH 的影响 用盐酸和氢氧化钠调节溶液的酸碱度,使 pH 在一定范围内形成梯度,固定体系中客体的浓度,改变瓜环的加入比例配制成主客体物质的量之比分别为 0:1, 0.5:1, 1:1, 2:1 等具有不同配比,不同 pH 的系列溶液,在客体最大吸收波长处测定体系的吸收强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对 Q[8] 与 $g_2$ 、 $g_3$ 相互作用体系的影响

酸度的变化对瓜环主客体相互作用的影响非常显著,在一定范围内 pH 的变化甚至可以改变主客体相互作用的模式和稳定性<sup>[11-12]</sup>。实验考察了 pH 对体系吸光度及相互作用物质的量之比的影响。

配制主客体比分别为 0.5:1、1:1、2:1 的溶液,测量在不同 pH 时体系吸光度的变化。图 1(a) 是纯客体  $g_2$  及 Q[8]- $g_2$  体系(0.5:1、1:1) 在不同 pH 下体系吸光强度的变化。

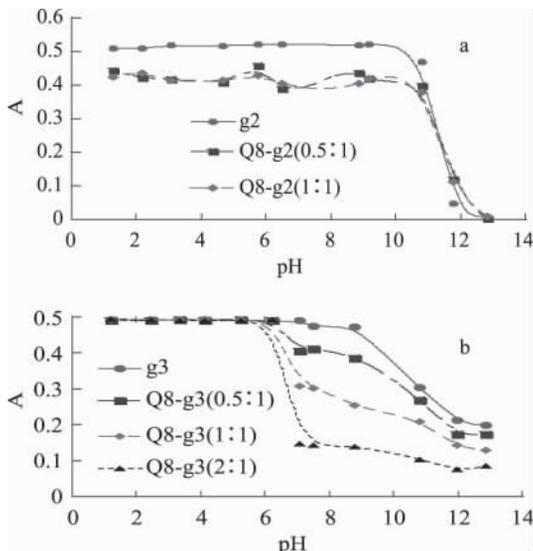


图1 Q[8]与客体  $g_2$  和  $g_3$  作用体系的  $A \sim pH$  (a-b) 关系曲线

在  $pH > 10.8$  时, Q[8] 与  $g_2$  的三条曲线重合在一起,说明 Q[8] 与  $g_2$  没有发生包结配合作用,以游离的客体存在;当  $pH = 0.5 \sim 10.8$  时, Q[8]- $g_2$  的吸光强度与  $g_2$  明显不同,游离客体的  $A \sim pH$  曲线的位置最高,主客体物质的量之比为 0.5:1 体系的  $A \sim pH$  曲线位置最低。说明在  $pH = 0.5 \sim 10.8$  的范围内,

Q[8] 与客体发生了包结配合作用,并且作用比例为 0.5:1,当固定客体的量,增加 Q[8] 使主客体物质的量比为 1:1 时,客体完全被包结,吸光度不发生变化,故两条曲线粘合在一起,实验结果正是如此,并且在实验时发现此时溶液的颜色开始变绿,随着 pH 的进一步升高,颜色变黄,此时客体靛蓝的结构可能发生改变。对于 Q[8]- $g_3$  体系,从图 1(b) 可以看出, pH 大约在 5.3 以下, Q[8] 与  $g_3$  的四条曲线重合在一起,说明 Q[8] 与  $g_3$  没有发生包结配合作用;当 pH 值大于 5.3 时,吸光强度发生明显变化,游离客体  $g_3$  的  $A \sim pH$  曲线的位置最高,主客体物质的量之比为 2:1 混合体系的  $A \sim pH$  曲线位置最低,而主客体物质的量之比为 0.5:1 与 1:1 混合体系的  $A \sim pH$  曲线的位置基本上分别处于游离客体与 1:1 和 2:1 曲线的中间。说明在 pH 大于 5.3 时, Q[8] 与客体明显发生了包结配合作用,并且作用比例应为 2:1。

### 2.2 Q[8] 与 $gn$ ( $n=2, 3$ ) 相互作用的紫外-可见吸收光谱研究

控制溶液的  $pH = 6.8$ , 分别采用摩尔比法和等摩尔比连续变化法测定了 Q[8] 与  $g_2$  和  $g_3$  相互作用的吸收光谱 ( $g_2, \lambda_{max} = 612nm$ ;  $g_3, \lambda_{max} = 482nm$ )。在测量条件下 Q[8] 没有吸收。

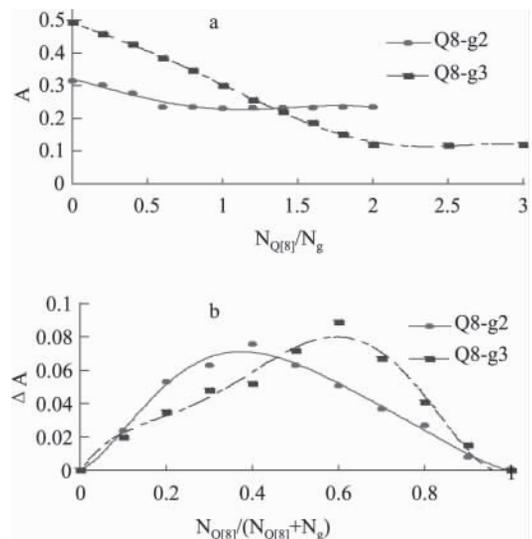


图2 Q[8]与  $g_2$  和  $g_3$  作用体系  $A \sim N_{Q[8]}/N_g$  和  $\Delta A \sim N_{Q[8]}/(N_{Q[8]} + N_g)$  关系曲线图

从图 2(a) 可以看出,随 Q[8] 的加入,主客体发生相互作用,吸光度均呈下降趋势, Q[8] 与  $g_3$  在摩尔比达到 2:1 时的吸光度降到最低,而 Q[8] 与  $g_2$  则是摩尔比在 0.5:1 降到最低,表明 Q[8] 与  $g_3$  是按照 2:1 进行包结,与  $g_2$  则是按照 1:2 进行包结。为了进一步证实形成包结物的主客体物质的量比,采用等摩尔连续变化法 (Job 法) 验证。由图 2(b)  $\Delta A \sim N_{Q[8]}/(N_{Q[8]} + N_g)$  关系曲线图我们可以看到,当 Q[8] 与  $g_3$  约在摩尔比为 0.66 时  $\Delta A$  出现最大值, Q[8] 与  $g_2$  约在 0.33 处出现最大值。即 Q[8] 与染料客体在相应处作用最为显著。从而,我们可以推断 Q[8] 与  $g_3$  形成络合物的包结比为 2:1, Q[8] 与  $g_2$  形成络合物的包结比为 1:2。两种方法所得的结果是一致的。参考测定环糊精类包结配合物的 K 值的计算方

表1 标准曲线的相关参数

作用体系	测量波长 $\lambda_{\max}$ (nm)	回归方程 ( $10^{-5}$ mol/L)	相关系数 r	线性范围 (mol/L)	摩尔吸光系数 $\varepsilon$ ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
g2-Q [8]	612	$Y = -0.0006541 + 0.06528X$	0.9997	$4 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-4}$	$6.52 \times 10^3$
g3-Q [8]	482	$Y = -0.01523 + 0.2654X$	0.9985	$4 \times 10^{-7} \sim 2.8 \times 10^{-5}$	$2.59 \times 10^4$

法<sup>[13]</sup> 结合我们实验的具体情况,利用摩尔比法测定瓜环与食用色素 g2、g3 形成的包结配合物的稳定常数分别为:  $K_{Q[8]-g2} = 2.02 \times 10^9$  ( $L^2/mol^2$ ),  $K_{Q[8]-g3} = 1.98 \times 10^{10}$  ( $L^2/mol^2$ )。

### 2.3 标准曲线

在上述 Q [8]-g 溶液体系中,由于主客体形成包结配合物,客体的吸光强度明显变化,利用这一性质有可能建立一种新的分析方法对食用色素进行检测,因此进行了分析性能的测试。保持瓜环浓度一定且大大过量于包结计量比的实验条件下,用分光光度法分别测定了各作用体系的客体浓度-吸光强度的校准曲线,实验证明客体的浓度与测得的吸光强度在一定范围内呈线性关系,因此在线性范围内可以求得校准曲线的线性回归方程及相关系数,见表 1。

测定结果表明, Q [8]-g2、g3 体系对于食用色素而言,具有很宽的浓度线性范围,这是良好的分析体系的基本特征,可以作为一种新颖、灵敏的分析检测方法用于大环化合物与食用色素的相互作用及其在食品添加剂的开发和应用方面的研究。

### 3 结论

本文采用紫外-可见吸收光谱法研究 Q [8]与食用色素靛蓝(g2)和日落黄(g3)客体分子的相互作用情况,考察了 pH 对主客体相互作用的影响。在 pH < 10.8 时, Q [8]与 g2 能够发生相互作用,形成作用比为 1:2 的稳定配合物; Q [8]与 g3 则在 pH > 5.3 时,二者能够形成稳定的配合物,作用比为 2:1。可以设想,通过调节体系的 pH,有可能控制主-客体之间的结合状态,使主-客体形成稳定的配合物或使作用了的客体从主体中游离出来,这对于瓜环对食用色素的包结和缓释等作用在食品添加剂的开发和应用具有研究价值。

### 参考文献

[1] Freeman W A, Mock W L, Shih N Y. Cucurbituril [J]. J Am

(上接第 113 页)

[7] Clifford G, Beddows C, et al. Effect of ascorbyl palmitate on the preservation of  $\alpha$ -tocopherol in sunflower oil alone and with herbs and spices [J]. Food Chemistry 2001, 73(3): 255-261.

[8] Roginsky V, Lissi EA. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food [J]. Food Chemistry 2005, 92(2): 235-254.

[9] Von Gadov A, Joubert E, Hansmann. Comparison of the antioxidant activity of aspalathin with that of other plant phenols of Rooibos tea (*Aspalathus linearis*),  $\alpha$ -tocopherol, BHT, and BHA [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1997, 45: 632-638.

Chem Soc, 1981, 103(24): 7367-7368.

[2] J M Lehn. Supramolecular chemistry—Scope and Perspective, Molecules, Supramolecules, and Molecular Derivatives [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27: 89-112.

[3] J Kim, I S Jung, S Y Kim, et al. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n = 5, 7 and 8) [J]. J Am Chem Soc 2000, 122: 540-541.

[4] A Day, A P Arnold, J B Rodney, et al. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues [J]. J Org Chem 2001, 66: 8094-8100.

[5] J-Zh Zhao, H J Kim, J Oh, et al. Cucurbit[n]uril Derivatives Soluble in Water and Organic Solvents [J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 4233-4235.

[6] A Day, R J Blanch, A P Arnold, et al. A Cucurbituril-based Gyroscane: A new supramolecular Form [J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 275-277.

[7] 牟兰, 薛赛凤, 陶朱, 等. 三种瓜环与 4,4'-联吡啶及 N,N'-二甲基 4,4'-联吡啶盐酸盐相互作用的研究 [J]. 高等学校化学学报 2006, 27(4): 654-659.

[8] 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学: 合成受体的分子识别与组装 [M]. 天津: 南开大学出版社, 2001: 385.

[9] 侯昭升, 谭业邦, 黄玉玲, 等. 季铵化聚 4-乙炔吡啶衍生物与葫芦脲 [6] 的超分子自组装及性质研究 [J]. 化学学报, 2005, 63(7): 653-657.

[10] Kim K, Kim D, Lee J W, et al. Growth of poly (pseudorotaxane) on gold using host-stabilized charge-transfer interaction [J]. Chem Comm 2004: 848-849.

[11] 曾启华, 祝黔江, 薛赛凤, 等. 七、八元瓜环对萘二胺异构体相互作用的考察 [J]. 化学学报 2006, 64(20): 2101.

[12] 佟玲, 牟兰, 薛赛凤, 等. 八元瓜环与氧氟沙星、氟罗沙星、加替沙星及司帕沙星相互作用的光谱法研究 [J]. 光谱学与光谱分析 2009, 29(2): 446-450.

[13] 续浩, 陈亮. 水溶液中环糊精包结物的包结常数的测定方法 [J]. 分析测试技术与仪器 2001, 7(3): 152.

[10] Wannes W A, Mhamdi B, Stiti J, et al. Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from myrtle (*Myrtus communis* var. *italica* L.) leaf, stem and flower [J]. Food and Chemical Toxicology 2010, 48(5): 1362-1370.

[11] Gachkar L, Yadegari D, Rezaei M B, et al. Chemical and biological characteristics of *Cuminum cyminum* and *Rosmarinus officinalis* essential oils [J]. Food Chemistry, 2007, 102(3): 898-904.

[12] Terpin P, Abramović H. A kinetic approach for evaluation of the antioxidant activity of selected phenolic acids [J]. Food Chemistry 2010, 121(2): 366-371.