

离子型胶束中分子内扭转电荷转移的盐效应*

江云宝 王秀娟

(厦门大学化学系, 现代分析化学研究所, 厦门 361005)

关键词 分子内扭转电荷转移、胶束界面双电层、双重荧光、对二甲氨基苯甲酸

分子内扭转电荷转移 (TICT) 是目前凝聚态光化学领域中的前沿课题之一^[1], 这是因为 TICT 除具有特别的光物理化学性质外, 在光合作用原初过程模拟以及非线性光学材料的研究中亦具诱人的前景. 胶束被认为是一种膜模拟体系^[2], 因此研究胶束中的 TICT 不仅可在更近层次上模拟叶绿体光合作用的原初过程, 而且对于研究其它有序组织体 (如 LB 膜, 合成双分子膜^[3] 以及真正的生物膜等) 中的 TICT 和利用 TICT 特殊的光物理化学性质了解有序组织体的结构特征也将具有启发意义. 本文报道利用稳态荧光光谱法和电导率法研究十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB) 胶束中对二甲氨基苯甲酸 (DMABOA) 的 TICT 的盐效应, 旨在阐明胶束界面双电层性质对 TICT 的影响以及影响的途径.

1 实验部分

DMABOA 系本实验室合成^[4]. CTMAB 为购自上海试剂一厂的化学纯试剂. 十二烷基硫酸钠 (SDS) 为 Serva 产品. 全部无机盐均为市售分析纯试剂. 水为二次去离子水, 电导率低于 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$.

荧光光谱在岛津 RF-5000 荧光光谱仪上得到, 激发波长为 280 nm, 激发与发射单色器狭缝均为 5 nm. 电导率在 SD-1 型数字电导率仪 (厦门第二分析仪器厂) 上测定, 铂黑电极, 电极常数为 0.95.

2 结果与讨论

图 1 所示为 DMABOA 在 CTMAB 胶束中的荧光光谱以及引入 KBr 所导致的光谱变化, 从中可清楚地观察到 TICT 典型的双重荧光发射带, 即长波长 TICT 带 (a 带) 与短波长正常荧光带 (b 带). 随着 KBr 浓度递增, 尽管 a 带和 b 带没有发生位移, 但其强度均降低, 并且 a 带强度降低更为明显 (图 2). 从图 2 可看到 a 带与 b 带强度比 I_a/I_b 线性地随 KBr 浓度增大而减小, 显然该直线的斜率 k 的绝对值可反映盐效应的大小, $|k|$ 越大, 盐效应越强烈. 有意思的是在水溶液中同样浓度的 KBr 并未引起 DMABOA 双重荧光光谱带位置, 强度以及强度比的变化 (图 2), 说明胶束是实现盐效应的“中介体”. 所试验的其它几种无机盐 (KF, KCl, K_2SO_4 , KNO_3 , SDS) 除 KF (它同时亦不影响 CTMAB 胶束中 DMABOA 的荧光光谱带强度) 外, 具有与

1993-06-09 收稿, 1993-11-05 收修改稿.

*福建省自然科学基金和国家自然科学基金青年基金资助项目.

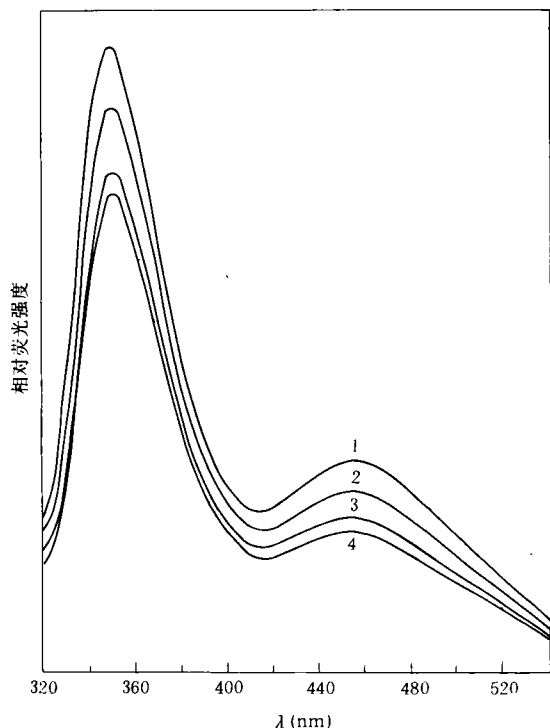


图 1 DMABOA 在 CTMAB 胶束中的荧光光谱及其随引入 KBr 浓度的变化

DMABOA 浓度为: 2.5×10^{-3} mol/L, CTMAB 浓度为: 1.5×10^{-3} mol/L; KBr 浓度: 1 为 0, 2 为 2×10^{-3} , 3 为 4×10^{-3} , 4 为 6×10^{-3} mol/L

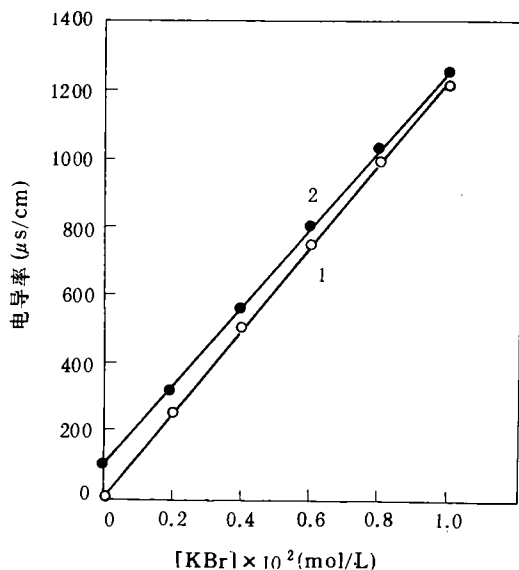


图 3 KBr 的电导率与浓度的关系

CTMAB 浓度: 1 为 0, 2 为 1.5×10^{-3} mol/L

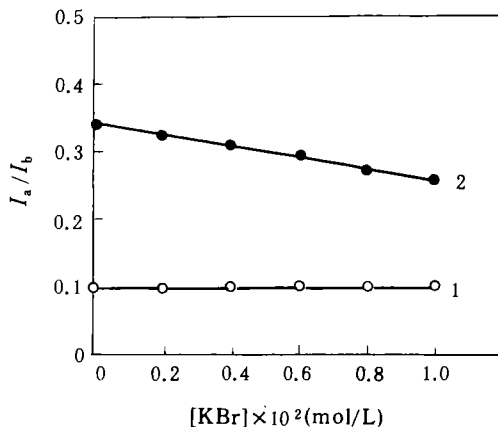


图 2 DMABOA 的 I_a/I_b 值随 KBr 浓度的变化
CTMAB 浓度: 1 为 0, 2 为 1.5×10^{-3} mol/L

KBr 类似的行为, 其 $|k|$ 值一并列于表 1 中. 从表 1 可知盐效应顺序是: $KF < KCl < KBr < K_2SO_4 < KNO_3 \ll SDS$.

表 1 几种无机盐的 $|k|$ 和 k_1/k_2

无机盐	KF	KCl	KBr	K_2SO_4	KNO_3	SDS
$ k $	1.068	2.128	6.604	7.731 ^{a)}	10.227	129.041
k_1/k_2	1.005	1.056	1.080	1.083	1.086	1.444

a) 该值已对电荷数进行校正, 即将真正的斜率除以 2.

为了了解盐效应的本质, 我们研究了盐-胶束体系的电导行为, 典型曲线示于图 3. 从中可见 KBr 浓度在所研究范围内电导率与之存在线性关系, 引入固定浓度 CTMAB 胶束溶液后, 该线性关系依然存在, 但斜率减小, 说明 KBr 与 CTMAB 胶束发生相互作用, 显然作用越强烈斜率减小越多, 故可用引入 CTMAB 胶束前后的斜率比 k_1/k_2 表示作用程度, k_1/k_2 大意味着作用强. 几种无机盐的 k_1/k_2 列于表 1, 可见作用程度 $KF < KCl < KBr < K_2SO_4 < KNO_3 \ll SDS$. 值得注意的是, 无机盐与 CTMAB 胶束作用越强烈, 对 DMABOA 的 TICT 的盐效应也越强烈.

无机盐与胶束的作用主要是胶束界面的反离子结合以及盐析效应^[4], 从而导致临界胶

束浓度下降,平均簇集数增大,胶束界面双电层性质改变和促进分子在胶束相中的增溶.由于在本文研究体系中所引入的无机盐浓度较低(最高 0.01 mol/L),不致于影响胶束的平均簇集数,因此向胶束溶液中引入无机盐后胶束浓度增大.前文¹⁾我们曾观察到 CTMAB 胶束形成后 DMABOA 的 I_a/I_b 不再随 CTMAB 浓度变化而变化,并指出 DMABOA 是以阴离子形式进入 CTMAB 胶束核中的,由于 DMABOA 阴离子与 CTMAB 胶束间存在着协同的静电作用和疏水相互作用,一旦胶束形成 DMABOA 即完全进入胶束相,因此盐析效应不影响其在胶束中的增溶. KF 与 CTMAB 胶束间几乎没有相互作用,因而只体现出盐析效应,但对 DMABOA 在 CTMAB 胶束中的荧光光谱没有影响即是上述推论的实验证据.因此可以认为无机盐对 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 行为的影响系由于反离子结合作用所致胶束界面双电层性质变化而引起.离子型胶束在纯水溶液中亦存在反离子结合,一般结合度常数约为 0.67¹⁴⁾,因此胶束界面净电荷不为零,增溶于胶束相中的分子相当于处在一定强度的外电场下,当向胶束溶液引入无机盐时因反离子结合增强,胶束界面净电荷减少,胶束中增溶质点所感受到的电场强度降低. Baumann 等¹⁵⁾曾给出外电场存在下荧光强度与电场强度的关系:

$$I^E = I^0(1 + KE^2),$$

式中 I^E 和 I^0 分别为电场强度为 E 和零时的荧光强度, E 为电场强度, K 为比例系数,在一定条件下为常数,主要与荧光体分子的取向分布和跃迁矩方向以及激发态与基态偶极矩差有关^{15, 6)},偶极矩差越大, K 值越高.由此不难理解 CTMAB 胶束溶液中引入无机盐后 DMABOA 荧光强度的减小.荧光偏振实验(在日立 M-850 荧光光谱仪上完成)表明在 1.5×10^{-3} mol/L CTMAB 胶束溶液中引入 0.01 mol/L KBr 前后 DMABOA 的荧光偏振度基本未变,说明胶束溶液中引入无机盐未引起荧光体分子取向分布以及跃迁矩方向的变化,故荧光强度对电场强度的敏感度主要受偶极矩差控制. TICT 态和 LE 态偶极矩均高于基态且 TICT 态偶极矩远高于 LE 态^{6, 7)}, TICT 态与基态偶极矩差高于 LE 态与基态偶极矩差,因此 a 带强度随外电场强度降低较 b 带快, I_a/I_b 减小;同样浓度无机盐与胶束作用越强,胶束界面电场强度越低, I_a/I_b 越小,或 I_a/I_b 对盐浓度的变化速率越高,这正是实验结果所指示的,说明 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 的盐效应是通过反离子结合作用而改变胶束界面双电层的电场性质实现的.

参 考 文 献

- [1] 吴世康, 物理化学学报, 1991, 7: 632.
- [2] Fendler, J. H., *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [3] 梁映秋、田永驰, 有机化学, 1993, 13: 11.
- [4] 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 修订版, 北京大学出版社, 北京, 1991, 241.
- [5] Baumann, W., Bischof, H., *J. Mol. Struct.*, 1985, 129: 125.
- [6] Sinha, H. K., Muralidharan, S., Yates, K., *Can. J. Chem.*, 1992, 70: 1932.
- [7] 江云宝、黄贤智, 中国科学, B 辑, 1993, 23(1): 7.

1) 江云宝, 国家教委部分领域高校优秀年轻专家科技研讨会论文集, 北京, 1992.