

# 荷电胶束中分子内扭转电荷转移的醇效应\*

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, 双重荧光, 对二甲氨基苯甲酸, 胶束界面电荷密度, 脂肪醇效应

胶束中的分子内扭转电荷转移 (TICT) 研究可在更近层次上模拟叶绿体的光合作用的原初过程<sup>[1,2]</sup>, 因此考察外加物对胶束中 TICT 的影响对于人工调节植物的光合作用以至植物的生长均有潜在的指导意义. 显然了解外加物对胶束中 TICT 的影响情况并阐明其影响途径是工作的两个重要环节. 这类工作迄今尚少见报导. 前文<sup>[2]</sup> 我们曾考察了无机盐对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 的影响, 从胶束界面反离子结合这一角度出发探讨了盐效应的本质. 本文将在此基础上利用 TICT 的双重荧光 (dual fluorescence) 性质研究脂肪醇对 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 的影响, 以期阐明醇效应的本质以及外加物对荷电胶束中 TICT 的影响模式.

## 1 实验部分

DMABOA 系本实验室合成产品<sup>[3]</sup>. CTMAB 为上海试剂一厂化学纯试剂. 所用液态醇经常压或减压重蒸馏, 十四醇、十六醇和十八醇均为 E.Merck 产品, 未进一步纯化. 水为二次离子交换水.

荧光光谱在岛津 RF-5000 荧光光谱仪上获得, 激发波长为 280nm, 激发和发射单色器狭缝均为 5nm. 电导率在厦门第二分析仪器厂 SD-1 型数字电导率仪上测得. 全部实验在室温下完成.

## 2 结果与讨论

激发态涉及 TICT 过程的荧光体通常具有典型的双重荧光发射, 即长波长的 TICT 带 (又称 a 带) 和短波长的正常发射带 (b 带)<sup>[1]</sup>. 图 1 所示 DMABOA 在 CTMAB 胶束与正丙醇混合溶液中的荧光光谱即呈现 TICT 典型的双重荧光带. 由图 1 我们注意到往 CTMAB 胶束溶液中不断引入正丙醇, 虽然 a 带与 b 带均无位置移动, 但强度均单调下降. 进一步分析我们还注意到 a 带强度下降更为迅速, 且在所研究的正丙醇浓度范围内 a 带与 b 带强度

1993-07-12 收到初稿, 1993-11-16 收到修改稿. 联系人: 江云宝. \* 福建省自然科学基金和国家自然科学基金青年基金资助课题

比 ( $I_a/I_b$ ) 随醇浓度线性减小 (图 2), 而在纯水溶液中相同浓度的醇却未引起这些变化. 说明醇效应是经由胶束实现的. 所研究的九种正构醇 ( $C_nH_{2n+1}OH$ ,  $n=1,2,3,4,6,8,14,16,18$ ) 和异丙醇共十种脂肪醇对 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 的影响情形类似, 只是对于甲醇和乙醇, 在所研究浓度范围内 (最高达 10%, V/V), 几乎不影响 CTMAB 胶束中 DMABOA 的  $I_a/I_b$ , 以及脂肪醇分子中烷基链越长图 2 曲线 2 所示直线对应的醇浓度范围越小. 显然图 2 曲线 2 的斜率  $k$  的绝对值可反映脂肪醇对 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 的影响程度,  $|k|$  越高, 醇效应越强烈. 关联  $|k|$  与醇分子烷基链中碳原子数  $n$ , 我们注意到, 当  $n \leq 8$  时,  $\ln|k|$  随  $n$  线性递增; 当  $n$  与 CTMAB 分子烷基链长 ( $n=16$ ) 相当或较之更大时呈相反变化趋势 (图 3). 与脂肪醇对表面活性剂临界胶束浓度 (cmc) 影响<sup>[4]</sup> 类似, 意味着二者的影响途径可能也类似. 有意思的是将异丙醇的  $\ln|k|$  (-3.58) 代入图 3 求得其烷基链折合为含 2.76 个碳原子的正构链, 与由月桂胺盐酸盐的 cmc 随外加脂肪醇浓度变化率的自然对数与  $n$  的关系 (据文献<sup>[4]</sup> 图 5.12 和 5.22 行出) 得到的结果 (2.75) 几乎一致.

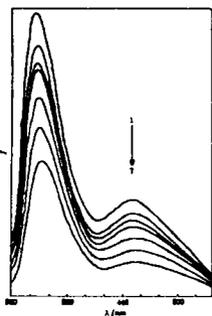


图 1 DMABOA 在 CTMAB 胶束和正丙醇混合溶液中的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of DMABOA in CTMAB micelle and *n*-propanol mixed solutions DMABOA concentration is  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . CTMAB concentration is  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  *n*-Propanol concentrations are 0(1), 0.13(2), 0.27(3), 0.54(4), 0.80(5), 1.07 (6), and 1.34(7)  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively.

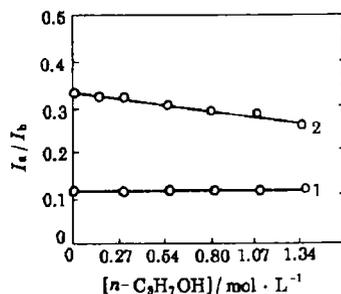


图 2 CTMAB 胶束中 DMABOA 的  $I_a/I_b$  随正丙醇浓度的变化 Fig.2 Variations  $I_a/I_b$  of DMABOA with the concentration of *n*-propanol in aqueous CTMAB micellar solutions CTMAB concentrations are 0(1) and  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (2), respectively.

胶束与脂肪醇的作用是胶束对醇的加溶作用, 直链脂肪醇加溶于胶束的栅栏区<sup>[5]</sup>. 由此而引起的一个直接的结果是表面活性剂的 cmc 减小, 并且与脂肪醇浓度有线性关系, 其斜率  $k_{\text{cmc}}$  的绝对值的对数与  $n$  之间亦为线性关系<sup>[4]</sup>, 对于月桂胺盐酸盐, 该关系为:

$$\ln |k_{\text{cmc}}| = 1.22n - 3.43 \quad (1)$$

理论上, cmc 与胶束表面电荷密度有下列关系<sup>[4]</sup>:

$$\ln \text{cmc} = K_0(\ln \sigma^2 - \ln \text{cmc}) + A_2 \quad (2)$$

式中  $K_0$  为反离子结合常数,  $A_2$  为与温度有关的常数. 因此胶束溶液中脂肪醇的引入将导致胶束表面电荷密度下降, 增溶于胶束中的分子所感受到的电场强度下降. Baumann 等<sup>[6]</sup> 曾从理论上分析了外电场对荧光强度的影响, 指出荧光强度  $I^E$  与场强  $E$  的平方线性相关:

$$I^E = I^0(1 + KE^2) \quad (3)$$

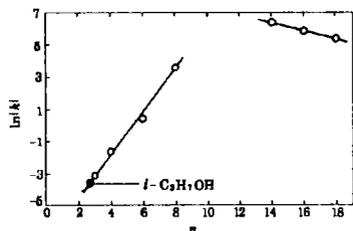


图 3 胶束中 DMABOA 的  $I_a/I_b$  对醇浓度变化率绝对值的对数与醇分子烷基链中碳原子数 ( $n$ ) 的关系

Fig.3 The logarithm of the slope of the curve of  $I_a/I_b$  of DMABOA in CTMAB micellar solution versus the concentration of the added alcohol as a function of carbon number in the alkyl chain of alcohol molecule

式中  $I^0$  为场强为零时的荧光强度,  $K$  为与激发态和基态偶极矩差有关的常数, 偶极矩差越大,  $K$  值越高. 因此 CTMAB 胶束中引入脂肪醇后荧光强度下降是不难理解的. 由于 TICT 态偶极矩高于正常激发态 (LE 态) 高于基态<sup>[1]</sup>, TICT 态与基态偶极矩差高于 LE 态与基态偶极矩差, 因此对应 TICT 态的 a 带强度对外电场的敏感度高于对应 LE 态的 b 带强度, 电场强度降低时  $I_a/I_b$  随之降低; 同样浓度脂肪醇, 碳氢链越长, 使胶束界面电荷密度降低越剧,  $I_a/I_b$  值越小, 或  $I_a/I_b$  对醇浓度的变化率越高. 均与实验结果相符, 说明 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 的醇效应是通过醇的加溶作用使胶束表面电荷

密度降低而实现的. 尽管文献中曾有报导正丙醇使十二烷基硫酸钠 (SDS) 胶束内核粘度降低<sup>[7]</sup>, 正庚醇使 SDS 胶束浓度改变, 内核极性减小 (用芘作为荧光探针)<sup>[8]</sup>, 但 DMABOA 在低粘度介质中有高  $I_a/I_b$  值<sup>[9]</sup>, CTMAB 胶束中 DMABOA 的  $I_a/I_b$  不受胶束浓度影响<sup>[10]</sup>, 以及在本文体系中脂肪醇引入未改变胶束中 DMABOA 的 TICT 带位置即 DMABOA 所处位置极性未变, 故可排除上述因素是导致本文醇效应的诱因.

甲醇和乙醇的烷基链较短, 与胶束内核的疏水相互作用弱, 可能只因与胶束荷电表面的偶极-离子相互作用而被吸附于胶束-水界面处, 未进入胶束内核, 因此对胶束表面电荷密度影响较小, DMABOA 的  $I_a/I_b$  基本不受其影响. 当脂肪醇烷基链长与 CTMAB 的相当甚至较之更长时, 醇分子中的烷基链不能完全或不易插入 CTMAB 胶束栅状层<sup>[4]</sup>, 从而影响醇的加溶, 烷基链越长, 加溶程度越小, 引起  $\ln|k|$  随  $n$  的变化趋势与  $n$  较小时相反.

荷电的 CTMAB 胶束中 DMABOA 的 TICT 的醇效应与盐效应的本质相同<sup>[2]</sup>, 都是通过改变胶束表面电场强度而实现的. 这为分子内扭转电荷转移的调控提供了一条简便而易行的途径, 对于 TICT 的应用研究亦将具有一定的启发意义.

## 参 考 文 献

- 1 Rettig W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25:971
- 2 江云宝, 王秀娟. 科学通报, 投寄
- 3 江云宝. 科学通报, 待发表
- 4 赵国玺. 表面活性剂物理化学 (修订版), 北京: 北京大学出版社, 1991, pp.249-253
- 5 赵国玺. 物理化学学报, 1992, 8:136
- 6 Baumann W, Bischof H. *J. Mol. Struct.*, 1985, 129:125
- 7 Wirth M J, Chou S-H, Piasecki D A. *Anal. Chem.*, 1991, 63:146
- 8 Russell, J C, Wild U P, Whitten D G. *J. Phys. Chem.*, 1988, 90: 1319
- 9 江云宝, 王秀娟. 物理化学学报, 待发表
- 10 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

### Effects of Aliphatic Alcohol on the Twisted Intramolecular Charge Transfer in Charged Micelle Studied by Dual Fluorescence

Jiang Yunbao Wang Xiujuan

(Department of Chemistry & Institute of Analytical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The effects of aliphatic alcohol on the twisted intramolecular charge transfer (TICT) of *p-N*, *N*-dimethylaminobenzoic acid (DMABOA) in cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) micelle were examined by the TICT-typical dual fluorescence. The introduction of aliphatic alcohol ( $C_nH_{2n+1}OH$ ,  $n=1, 2, 3, 4, 6, 8, 14, 16, 18$ ) to CTMAB micellar solution does not change the positions of the dual fluorescence bands of DMABOA, but results in a decrease in the fluorescence intensities with that of the longer-wavelength TICT band (a band) more rapidly, the latter is demonstrated by a linear decrease of the fluorescence intensity ratio of a band to b band (shorter-wavelength normal band) with the concentration of the alcohol added. The logarithm of the absolute value of the linear slope is positively linearly correlated with the carbon number ( $n$ ) of the alkyl chain in the alcohol molecule when the chain is relatively short ( $\leq 8$ ), whereas a negatively linear correlation is observed when the chain length ( $n=14, 16, 18$ ) is comparable with that of CTMAB. In pure aqueous solution, the intensities and positions of the dual fluorescence bands are not varied by the same concentration of added alcohol. The decrease of the charge density of micellar surface due to the solubilization of alcohol in micelle is considered to be the cause of the alcohol effects on the TICT in charged micelle.

**Keywords:** Twisted intramolecular charge transfer, Dual fluorescence, *p-N*, *N*-dimethylaminobenzoic acid, Charge density of micellar surface, Effects of aliphatic alcohol