

有序介质中二苯甲酰甲烷的酮醇互变异构

江云宝* 叶 浓

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

用紫外光谱法研究了二苯甲酰甲烷在 β -环糊精及离子型和非离子型胶束介质中的酮醇互变异构性质, β -环糊精的引入或胶束的形成使酮醇异构平衡向烯醇式方向移动. 结果表明, 用二苯甲酰甲烷的酮醇互变异构性质能够表征有序介质的微环境性质, 确定表面活性物质的临界胶束浓度.

关键词: β -二酮, 酮醇互变异构, 有序介质, 微环境性质.

β -二酮的酮式与烯醇式的互变异构多年来一直是令人感兴趣的课题^[1-8]. 大量的实验已经表明^[4], 互变异构平衡(图式 1)强烈地受溶剂极性的影响, 极性越低, 平衡越倾向于烯醇式方向, 原因之一是烯醇式的极性比酮式的低. 这种酮醇互变异构-溶剂极性依赖关系尚未见用于研究环糊精、胶束等有序介质的性质. β -二酮的烯醇式因共轭体系增大, 其吸收光谱峰相对酮式红移^[5], 因此可通过吸收光谱的变化判断 β -二酮的烯醇化和烯醇化程度. 本文根据二苯甲酰甲烷水溶液的紫外光谱因 β -环糊精和表面活性物质(离子型和非离子型)的引入而发生的变化, 讨论了 β -环糊精和胶束的微环境性质以及胶束的形成和结构变化.



图式 β -二酮的酮醇互变异构

实 验

仪器 Beckman DU-7HS, DU-8B 型紫外-可见吸收光谱仪, 1 cm 液池.

试剂 二苯甲酰甲烷(DBM)系英国 LIGHT & Co.Ltd. 产品. β -环糊精(β -CD)购自苏州味精厂, 经二次去离子水重结晶. 十六烷基三甲基溴化铵(OTMAB)和十二烷基磺酸钠(SLS)为上海试剂一厂化学纯试剂. 十二烷基硫酸钠(SDS)为上海牙膏厂化学纯产品(非纯品, 含盐). 十六烷基三苯基溴化磷(C_{16} PBr)由本实验室合成^[9]. Triton X-100, Tween 80 和 Tween 20 均为上海化学试剂采购供应站经销的进口分装试剂. 实验用水为去离子水, 电导率低于 $1 \mu S \cdot cm^{-1}$. 全部实验在室温下进行.

结 果 与 讨 论

β -CD 水溶液中 DBM 的酮醇互变异构 图 1 示出了 DBM 在不同浓度 β -CD 水溶液中的紫外光谱, 可清晰地观察到两个吸收峰, 分别位于 252 和 344 nm, β -CD 浓度变化不改变峰位置. 其中前者为 DBM 二酮式吸收峰, 后者是其烯醇式吸收峰. 可见伴随着酮式吸收峰降

1991 年 8 月 30 日收到.

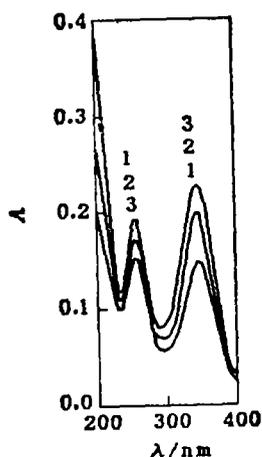


图1 DBM在不同浓度 β -CD水溶液中的紫外光谱
 $[\text{DBM}] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\beta\text{-CD}] = 0$ (1);
 4.74×10^{-4} (2); $2.84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (3)

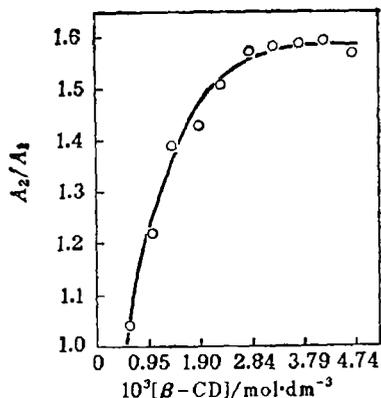


图2 DBM烯醇式与酮式吸光度比值与 β -CD浓度关系
 $[\text{DBM}] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

低, 烯醇式吸收峰随 β -CD浓度增大而升高, 意味着DBM的烯醇化程度因 β -CD的引入而提高, 亦即溶液中引入 β -CD后DBM所处环境极性减小。 β -CD具有一个刚性的疏水性空腔, 其内径约为0.75 nm^[7]。从DBM分子结构及已知的键长数据计算可知DBM的酮式和烯醇式均可进入 β -CD空腔。上述结果说明了烯醇式更易处于 β -CD的疏水性空腔中, 即烯醇式与 β -CD的包络物的形成常数大于酮式的, β -CD引入溶液后图式(1)所示的平衡显著右移。由于烯醇式的极性低于酮式, 实际上这一结果也与主客体间的“疏水相互作用”是环糊精包络物形成动力之一的结论^[7]相符。

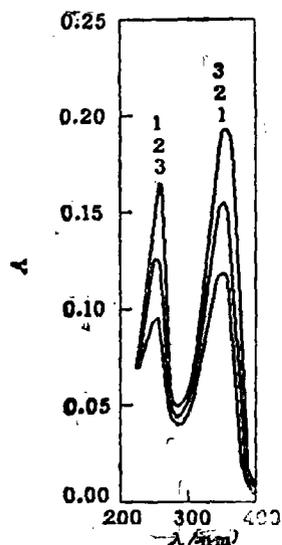


图3 DBM在CTMAB水溶液中的紫外光谱
 $[\text{DBM}] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{CTMAB}] = 0$ (1); 9×10^{-4} (2);
 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (3)

为考察据DBM酮醇互变异构性质探测 β -CD空腔微环境性质的可行性, 我们以烯醇式吸光度与酮式吸光度比值(A_2/A_1)表示DBM的烯醇化程度, 研究了 A_2/A_1 与 β -CD浓度的关系。结果见图2。从图2可看到: A_2/A_1 首先随着 β -CD浓度几乎线性地增大, 说明DBM的酮醇互变异构平衡(图式1)不断向烯醇式方向移动并且其烯醇式被包络进入 β -CD空腔, 实验上观察到酮式吸光度不断减小而烯醇式的吸光度不断增大也说明了这一点; 有意义的是, 当 β -CD浓度高于 $2.46 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 后, A_2/A_1 趋于恒定, 不再随 β -CD浓度变化而变化, 约为1.580, 说明此时DBM的酮醇互变异构以及烯醇式与 β -CD的包络作用均达稳定状态, 显然该比值反映了新介质亦即 β -CD空腔的极性, 这一结果表明DBM的酮醇互变异构性质可探测CD微环境性质, 可望成为一种新的探针性质。

离子型表面活性剂水溶液中DBM的酮醇互变异构 在离子型表面活性剂水溶液中DBM的紫外光谱随表面活性剂(CTMAB, C_{16}PBr , SLS, SDS)浓度的变化而发生显著变化。图3系DBM在CTMAB水溶液中的紫外光谱。可见随CTMAB浓度提高, DBM酮式吸光度降低同时烯醇式吸光度增大, 意味着DBM所处环境的极性减小。这一结果表

明在溶液中形成了一种新的极性低于水相的微环境。表面活性剂分子在水溶液中的存在状态因浓度的变化而变化^[8]，从低浓度到高浓度，其分子将从单体到发生簇集形成胶束等，胶束的白核是由碳氢链构成的非极性区域。因此图 3 所示的光谱变化说明 DBM 可增溶进入胶束内核，可望利用其互变异构性质定量探测胶束内核的微环境性质。

图 4 为 DBM 紫外光谱的 A_2/A_1 比值与几种典型的离子型表面活性剂浓度关系曲线。我们观察到了酸碱滴定中常见的“S”型曲线。以 CTMAB(图 4 曲线 1)为例，当 CTMAB 浓度较低时($<7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，DBM 的 A_2/A_1 值不随 CTMAB 浓度而变化，表明此时 CTMAB 以单体形式存在，未引起溶液性质的变化；CTMAB 浓度在 $7.5 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 之间， A_2/A_1 值显著地随 CTMAB 浓度单调增大，说明 CTMAB 分子发生簇集而形成胶束，DBM 增溶进入胶束的非极性内核，烯醇化程度提高，因此该浓度区间为 CTMAB 的胶束形成区；CTMAB 浓度 1.5×10^{-3} 至 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (浓度再高未研究)，DBM 的 A_2/A_1 值基本恒定，体现了 DBM“全部”增溶于胶束内核时的相应值，因此该恒定的 A_2/A_1 值定量地反映了胶束内核的极性。图 5 所示的结果表明在恒定浓度的表面活性剂水溶液中，当 DBM 浓度高于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，其 A_2/A_1 值不随其浓度变化，这意味着上述恒定的 A_2/A_1 值将与 DBM 的初始浓度无关，所以指认该值表示胶束内核极性是合理的。另外，我们将图 4 所示曲线中胶束形成区的中点处对应的浓度指认为表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)，表 1 列出了基于上述分析而确定的 CTMAB, C_{16} PBr, SDS 和 SLS 胶束的有关参数。从表 1 可以

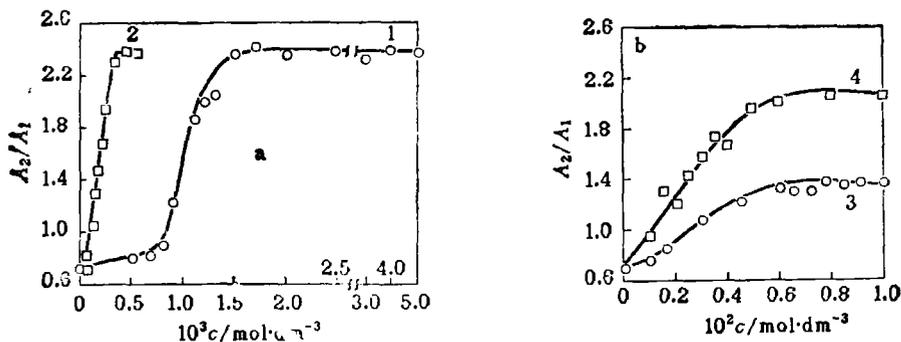


图 4 DBM 紫外光谱 A_2/A_1 比值与表面活性剂浓度关系曲线

[DBM] = $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，表面活性剂：CTMAB(1)； C_{16} PBr(2)；SLS(3, 40°C)；SDS(4)

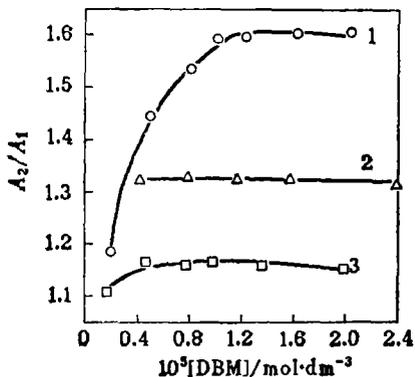


图 5 表面活性剂水溶液中 DBM 紫外光谱的 A_2/A_1 值与 DBM 浓度关系曲线

表面活性剂：SDS(1, $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)；SLS(2, $84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)；Tween 20(3, $0.101 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$)

表 1 几种表面活性剂胶束的结构参数

| 表面活性剂 | CTMAB | C ₁₆ PBr | SDS* | SLS | Tween 20 | Tween 80 | Triton X-100 | | |
|---|---|---|--|---|---------------------------------------|--------------------------------|---|---|-----------------------|
| cmc (mol·dm ⁻³) | 本文值 (mol·dm ⁻³) | 9.7×10 ⁻⁴ | 1.6×10 ⁻⁴ | 2.4×10 ⁻³ | 3.1×10 ⁻³ (40°C) | 0.236** | 7.60 ×10 ^{-2**} | 3.8×10 ⁻⁴ | 1.26×10 ⁻³ |
| | 文献值 (mol·dm ⁻³) | 9.2 ×10 ^{-4[8]} | 1.17 ×10 ^{-4[6]} 1.5×10 ⁻⁴ | 2.5 ×10 ^{-3[9]} | 8.7 ×10 ^{-3[8]} (40°C) | 8.94 ×10 ^{-2[9]**} | 1.13 <10 ^{-2[7]**} | 3.0 ×10 ^{-4[8]} | |
| 胶束内核极性 (A ₂ /A ₁) | 2.386 | 2.375 | 2.032 | 1.342 (40°C) | 2.005 | 1.910 | 1.956 | 2.404 | |
| 胶束形成区间 (mol·dm ⁻³) | 7.5×10 ⁻⁴ —1.5×10 ⁻³ | 4.0×10 ⁻⁵ —3.2×10 ⁻⁴ | 2.0×10 ⁻⁴ —4.4×10 ⁻³ | 2.0×10 ⁻⁴ —4.8×10 ⁻⁴ | 0.04 —0.401** | 0.04 —0.292** | 7.2×10 ⁻⁵ —6.2×10 ⁻⁴ | 1.18×10 ⁻³ —1.33×10 ⁻³ | |

* 非纯净品. ** 单位为 g·dm⁻³.

看出: (1) 本文所得离子型表面活性剂之 cmc 值与文献值基本符合, 说明文中的 cmc 确定方法是可行的. (2) 四种离子型表面活性剂的 cmc 值与胶束形成区间的浓度域之间有一正相关: cmc 越低, 浓度域越窄 (亦即越易形成胶束). 事实上 cmc 越低同样也指该表面活性剂越易形成胶束, 因此这两组数据在本质上是自洽的. 另外, 胶束形成区的存在表明“相态模型”不是胶束形成的唯一模式, 而至少应同时存在“相态模型”与“质量作用模型”^[8], 即胶束形成过程至少存在逐级形成的情形^[10]. (3) 胶束内核极性顺序是 CTMAB < C₁₆PBr < SDS < SLS. 比较表 1 数据和图 6 曲线 1 可知上述四种胶束内核极性高于乙醇但比水低得多, 这与文献结果^[11]一致. 图 6 中还同时绘出了苝单体荧光光谱中第三振子带与第一振子带强度之比 I₃/I₁ 与乙醇-水混合溶剂中乙醇含量的关系曲线 (曲线 2), 已经知道 I₃/I₁ 与溶剂极性的很好的相关性^[7, 11]:

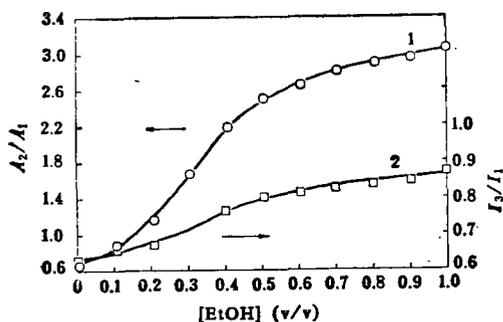


图 6 DBM 紫外光谱之 A₂/A₁(1) 及苝单体荧光光谱之 I₃/I₁(2) 与乙醇-水混合溶剂中乙醇含量关系曲线

[DBM] = 4.0×10⁻⁵ mol·dm⁻³; [苝] = 2.5×10⁻⁷ mol·dm⁻³, 激发波长为 336nm

I₃/I₁ 越大极性越低. 曲线 1 与曲线 2 的类似性确证 DBM 紫外光谱的 A₂/A₁ 与溶剂极性的相关性: A₂/A₁ 越高极性越低. 从图 6 还可知, 四种胶束内核极性对应的 I₃/I₁ 值较乙醇低, 比水高, 亦与文献^[11]相符. 至于四种胶束内核极性的大小及其顺序, 我们认为与胶束内核的渗水有关. 由于内核的渗水使其极性高于一般碳氢溶剂, 而由于渗水量的不同导致内核极性的差异. SDS 和 SLS 胶束中表面活性剂离子头基的水化程度高于 CTMAB (当然更高于 C₁₆PBr, 因后者离子头基中荷电磷原子与三个

苯基相联, 荷电中心被“遮盖”, 不易水化) 胶束中的离子头基^[12], 有利于更多的水分子渗入 SDS 和 SLS 胶束内核; 并且 SDS 和 SLS 胶束内核体积较小, 因此其内核水的密度更高, 自然体现出内核极性较 CTMAB 和 C₁₆PBr 胶束内核高.

非离子表面活性剂水溶液中 DBM 的酮醇互变异构性质 在非离子表面活性剂 (Tween 20, Tween 80, Triton X-100) 水溶液中, DBM 的紫外光谱亦随表面活性剂浓度提高而显著变化, 并指示出 DBM 烯醇化程度增大的趋势. 图 7 是 DBM 紫外光谱的 A₂/A₁ 值与表面活性剂浓度关系曲线, 类似于图 4 所示的离子型表面活性剂的相应曲线. 按上文所述方法获得

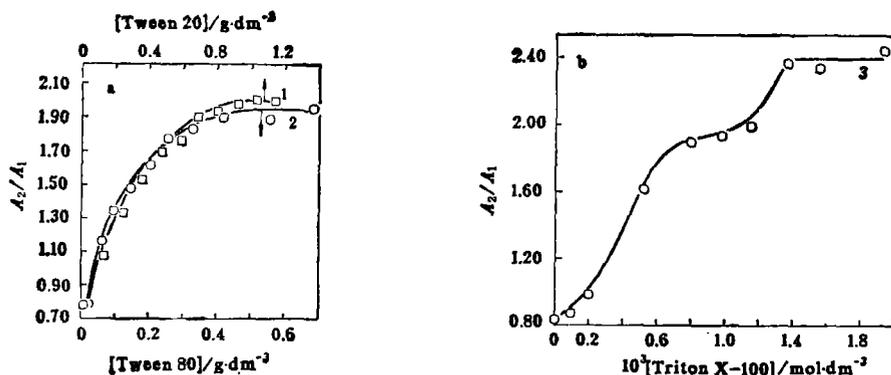


图7 DBM紫外光谱之 A_2/A_1 与非离子表面活性剂浓度关系曲线

[DBM] = 1.4×10^{-5} mol·dm⁻³; 表面活性剂: Tween 20(1); Tween 80(2); Triton X-100(3)

的胶束结构参数亦一并列表1。从表1可知,由本文所叙方法获得的 Tween 20, Tween 80 和 Triton X-100 的 *cmc* 与文献值可以符合,但均相对偏高较多,尤其是 Tween 20 和 Tween 80。我们认为这与胶束的结构特征有关。以聚氧乙烯为极性头基的非离子表面活性剂的胶束的结构组成是由碳氢链构成的球状内核外缠绕一层无规聚氧乙烯层,其中富含水分子^[13]。显然该聚氧乙烯层的极性比水相低,并且可与 DBM 之烯醇式形成分子间氢键而部分稳定烯醇体,因此在胶束刚形成时有部分 DBM 将增溶于该区域且有比在水相中高的烯醇化度,随着胶束的不断形成,处于聚氧乙烯层中的 DBM 逐渐“扩散”进入极性更低的胶束内核,从而使 DBM 在胶束内核中的分布较离子型胶束有一“延迟”,在表观上即导致测得的 *cmc* 值偏高。同样地,对于非离子表面活性剂,也存在着 *cmc* 越低胶束形成浓度区间越窄的现象,反映了其与离子型表面活性剂的胶束形成规律类似。另外,从表1和图6可知: Tween 20, Tween 80 和 Triton X-100 胶束内核极性相近且较乙醇高(自然也较碳氢溶剂高),说明胶束内核存在渗水现象并且渗水量相近。因为非离子胶束不存在扩散双电层及反离子结合,只具有高度水化的聚氧乙烯外层,其胶束结构也将类似,因此胶束内核的渗水以及渗水量相近是可以理解的。有趣的是,当 Triton X-100 浓度较高时, A_2/A_1 对 Triton X-100 浓度曲线上出现了一个新的台阶(图7曲线3),表明可能有新的簇集体形成^[14],这或许与 Triton X-100 分子中引入一个苯基后其疏水性和表面活性显著提高^[8]有关。由表1可知该新簇集体内核极性较胶束内核低得多,说明其内核“致密”得多,渗水量显著减小。

结 论

环糊精和胶束介质中二苯甲酰甲烷的酮醇互变异构性质可资于探测这两种有序介质的微环境性质,并可揭示胶束的结构特征,根据 DBM 的酮醇互变异构性质与表面活性剂浓度的关系确定表面活性剂的临界胶束浓度准确简便。

与常用的基于花的单体荧光光谱的振动结构与环境极性的相关性的荧光探针法^[7,11]相比,本文所述的用紫外光谱检测 DBM 酮醇互变异构性质的方法,具有简便易行、可靠的优越性,是一种研究有序介质性质的新的光谱探针方法,预计在膜(生物膜,人工膜,膜模拟体系等)性质研究中也将发挥一定的作用。

参 考 文 献

- [1] Veirov, D.; Bercovici, T.; Fischer, E.; Mazur, Y.; Yogev, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2723.
[2] 张亦帆, 吴世康, 感光科学与光化学, **1991**, *9*, 13.
[3] 时永莉, 佟振合, 吴世康, 化学学报, **1991**, *49*, 259.
[4] Ricard, C. 著, 唐培望, 谢周, 陈之基, 林吉文译, “有机化学中的溶剂效应”, 化学工业出版社, 北京, **1987**, 第74页。
[5] 陈国珍, 黄贤智, 刘文远, 郑朱粹, 王尊本编著, “紫外-可见分光光度法”, 上册, 原子能出版社, 北京, **1983**, 第18页。
[6] 江云宝, 许金钩, 陈国珍, 高等学校化学学报, **1991**, *12*, 1361.
[7] 江云宝, 黄贤智, 陈国珍, (a) 化学物理学报, **1990**, *3*, 201. (b) 物理化学学报, **1991**, *7*, 289. (c) 化学学报, **1992**, *50*, 157.
[8] 赵国玺著, “表面活性剂物理化学”, 北京大学出版社, 北京, **1984**.
[9] 江云宝, 许金钩, 陈国珍, 化学学报, **1991**, *49*, 850.
[10] Funasaki, N.; Hada, S.; Neya, S., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 1846.
[11] Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2039.
[12] Turley, W. D.; Offen, H. W., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 2933.
[13] 戚文彬著, “表面活性剂与分析化学”, 中国计量出版社, 北京, **1986**, 第37页。
[14] Mahieu, N.; Canet, D.; Cases, J. M.; Boubel, J. C., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 1844.

Keto-enol Tautomerism of Dibenzoylmethane in Organized Media

Jiang, Yun-Bao* Ye, Nong

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract

The keto-enol tautomerism of dibenzoylmethane (DBM) in organized media, e.g. β -cyclodextrin and micelles (ionic and non-ionic), was monitored by ultraviolet absorption spectra. It was observed that the introduction of β -cyclodextrin or the formation of micelle in the DBM aqueous solution made the tautomerism equilibrium favour for enol type. The results indicated that the properties of tautomerism of DBM could be applied to characterize the microenvironmental property of organized media, reveal the structural characteristics of micelle, and determine the critical micelle concentration of surfactant.