

一类新的表面活性剂

——长链烷基三苯基磷盐

江云宝 许金钩 陈国珍

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词 十二烷基三苯基溴化磷、胶束化行为、荧光光谱学、激基缔合物

含有荧光团的分子在溶液中簇集时, 荧光团的局部浓度增大, 互相间产生合适的几何关系, 在荧光光谱上出现激基缔合物(excimer)或激基复合物(exciplex)荧光峰。这已显示出在研究溶液中分子的簇集时的重要作用^[1-3]。吴世康等^[1]曾报道在亲油基团中含有芳基的表面活性物质溶液在胶束形成过程中可观察到激基缔合物荧光, 由此作为胶束形成的标志。最近佟振合等^[2]报道一些含有荧光团的疏水性长链化合物在不良溶剂中有激基缔合物荧光发射, 而相应的短链类似物无此现象, 指出这是由于长链化合物在溶液中簇集而引起的, 是分子在溶液中簇集和自绕曲^[3]的一个新的证据。我们^[4]曾合成了一类新的表面活性剂——长链烷基三苯基磷盐, 其极性头基中含有三个苯基, 在结构上与前述两类化合物迥然不同, 因此研究其在水溶液胶束化过程中激基缔合物形成的可能及其性质具有一定的理论意义和实际意义。本文报道十二烷基三苯基溴化磷(简称为 $C_{12}PBr$)在水溶液中胶束化过程的荧光光谱学。

一、实 验

正丙基、丁基、或己基三苯基溴化磷(C_3PBr 、 C_4PB 或 C_6PBr)按文献[5]合成, $C_{12}PBr$ 合成见文献[4]。日立 650-10S 和 850 型荧光光谱仪, 激发和发射单色器狭缝分别为 6 和 4 nm, 扫描速率为 120nm/min。实验在室温下(25—28℃)进行。

二、结果与讨论

以 300nm 为发射波长, $C_{12}PBr$ 的激发光谱有两个峰分别位于 258 和 281nm(图 1)。用 260nm 光激发, 不同浓度的 $C_{12}PBr$ 溶液的荧光光谱均在 298nm 处有一荧光峰, 这是单体的荧光峰; 同时当 $C_{12}PBr$ 浓度较高时, 在长波长处出现一肩峰(~ 340 nm); 当用 280nm 光激发时, 则观察到 338nm 处的荧光峰(浓度太低时为肩峰), 如图 2 所示, 该荧光峰的激发光谱与单体荧光的激发光谱基本相同(图 1), 表明这是激基缔合物荧光, 两者激发光谱的微小差异意味着荧光团间的基态相互作用。由于用 260nm 光激发时, 激基缔合物荧光的激发效率低, 以及激基缔合物的形成几率较小, 使得激基缔合物荧光强度不能准确计量。尽管选择 260—280 nm 间某一波长(如 275nm)激发时可克服这一不足, 但这会引起溶剂的 Raman 散射对单体荧

本文 1989 年 11 月 2 日收到。1990 年 3 月 12 日收到修改稿。

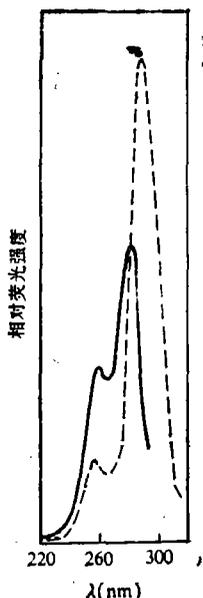


图1 $C_{12}PBr$ 单体及激基缔合物荧光激发光谱
——单体,发射波长 300nm; - - - - , 激基缔合物,发射波长 340nm

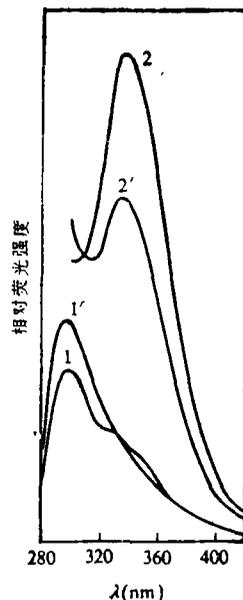


图2 $C_3PBr(1,2)$ 和 $C_{12}PBr(1',2')$ 荧光光谱
1,1': 260nm 激发; 2,2': 280nm 激发

光的干扰^[6],因此我们将同一溶液以 260nm 光激发时的荧光峰高(298nm) 定为单体荧光强度 I_M ,而将以 280nm 光激发时的荧光峰高(338nm) 定为激基缔合物荧光强度 I_E ,以 I_E/I_M 比值对 $C_{12}PBr$ 浓度作图得图 3 曲线 a。从图 3a 可看到,当 $C_{12}PBr$ 浓度较低时,随着浓度增大, I_E/I_M 值几乎线性增大,而当 $C_{12}PBr$ 浓度达到某一值后, I_E/I_M 值保持恒定。我们认为这是由于胶束形成之故,曲线转折处所示浓度为 $C_{12}PBr$ 的临界胶束浓度 (CMC)。文献[4]曾用电导法测得 $C_{12}PBr$ 的 CMC 为 $1.73 \times 10^{-3} \text{mol/L}$,但这里我们注意到在 $C_{12}PBr$ 浓度低于该值时(即 $C_{12}PBr$ 在溶液中主要以单体形式存在)亦可观察到激基缔合物荧光,且 I_E/I_M 比值与 $C_{12}PBr$ 浓度有正的线性相关,表明该激基缔合物是由于自由的 $C_{12}PBr$ 分子间相互作用而产生的。胶束形成后,由于溶液中自由的表面活性剂的浓度基本恒定(约为其 CMC^[7]),只是胶束浓度随着表面活性剂浓度增大而增大,但在实验上却观察到 I_E/I_M 值不再随表面活性剂浓度变化,说明在胶束中并不能形成激基缔合物,这与文献报道的由于簇集体形成而产生激基缔合物的结果^[1,2]是不同的。文献[1]报道的情形中,芳基处在表面活性剂的亲油基团中,胶束形成后,它们处于胶束内核,显然荧光团间的几何关系及周围环境与处于 Stern 层(极性头基在胶束中的位置)中的荧光团间的关系及其周围环境是不同的,即使就同一胶束而言,尽管相邻两个表面活性剂分子中处于不同区域的对应基团间的夹角基本

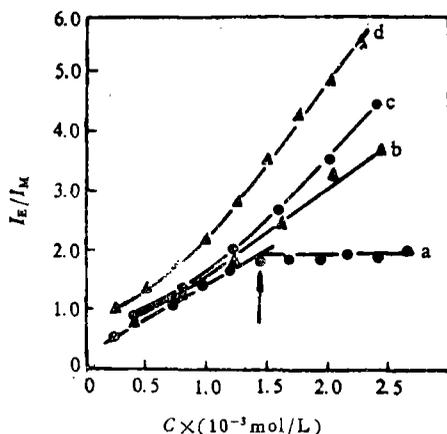


图3 I_E/I_M 与磷盐浓度关系图
a. $C_{12}PBr$; b. C_6PBr ; c. C_8PBr ; d. C_3PBr

相同,但由于胶束的球状结构,对应基团间的距离是不同的,越趋 Stern 层距离越大,因此当处于内核的荧光团间的几何关系满足激基缔合物形成条件时,处于 Stern 层中的荧光团间的关系至少是不利于激基缔合物的形成。而且 Stern 层中尚有一定数量的反离子,也会阻碍荧光团间的相互作用。这些因素均不利于 $C_{12}PBr$ 胶束中激基缔合物形成。实验已经证明^[2b],长链分子在不良溶剂中的簇集体的结构不同于胶束,因此激基缔合物形成与本文不同是不难理解的。从表面活性剂本身结构来看, $C_{12}PBr$ 分子中三个苯基与磷原子的 sp^3 轨道相联,在空间上与磷原子呈倒三角锥分布,当胶束形成后,相邻分子中苯基间满足激基缔合物形成所要求的“Sandwich”结构的几率极小。基于上述分析及实验结果,可以认为 $C_{12}PBr$ 胶束中不能形成激基缔合物的结论是正确的。

另一方面,若实验观察到的激基缔合物形成是自由的表面活性剂分子间相互作用产生的,而与胶束形成无关,则可设想在无表面活性或低表面活性的短链烷基三苯基磷盐水溶液中也观察到类似现象。 C_3PBr , C_4PBr 和 C_6PBr 水溶液的实验结果示于图 2 及图 3(b-d),图中表明这三种磷盐水溶液中确可观察到激基缔合物荧光,激基缔合物形成几率 $C_3PBr > C_4PBr > C_6PBr$,且均大于 $C_{12}PBr$ 。从经验关系估算这三种磷盐的 $CMC > 0.09mol/L$,因此在实验的浓度范围内它们均以自由分子形式存在。在图 3a 所示曲线出现平台后,图 3(b-d)相应的曲线依然上升,意味着 $C_{12}PBr$ 溶液中分子存在形式发生了变化,即由单体到胶束形成。已经认为^[8]分子间激基缔合物形成过程近似为扩散控制的。体积较大的磷盐的扩散速率较小,且其分子中芳基所占比例较小;另外,烷基链越长,磷盐在水溶液中自绕曲^[3]的可能性越大,产生的空间位阻也就越大,因此分子间遭遇的几率以及每次遭遇中芳基间“接触”的几率均为 $C_3PBr > C_4PBr > C_6PBr > C_{12}PBr$,在溶液中形成激基缔合物的几率也将有上述顺序,这与实验结果完全吻合。从而再次证实了实验中观察到的 $C_{12}PBr$ 溶液的激基缔合物形成是自由的表面活性剂分子间作用的结果, $C_{12}PBr$ 胶束中不能形成激基缔合物。因此指认图 3a 中曲线转折处所示浓度为 $C_{12}PBr$ 的 CMC 是合理的。我们注意到由此得到的 CMC 值 $1.49 \times 10^{-3}mol/L$ 与电导法测定的结果^[4]($1.73 \times 10^{-3}mol/L$)基本一致。由此可见,本文叙述的激基缔合物形成的性质是一种判断胶束形成的新方法,可用于测定表面活性剂的 CMC 值;同时从另一角度证明了胶束形成后体系中自由的表面活性剂浓度为其 CMC 的结论的合理性。

参 考 文 献

- [1] 吴世康、姜永才,科学通报,数理化学专辑,1980,260—263.
- [2] a. 佟振合、刘颢颢、徐承柏,化学学报,46(1988),30—37; b. Xu, C. B., Tong, Z. H., *Acta Chimica Sinica*, 1989, 72—78.
- [3] Jiang, X. K. (蒋锡夔), *Acc. Chem. Res.*, 21(1988), 352—357.
- [4] 江云宝、许金钩、陈国珍,中国化学会第四届全国胶体与界面化学会议论文摘要集,合肥,1989, II-1.
- [5] Delmas, M., Le Bigot, Y., Gaset, A., Gorrichon, J. P., *Synth. Commun.*, 11(1982), 125—132.
- [6] 陈国珍,荧光分析法,科学出版社,1975,69.
- [7] Russel, J. C., Wild, U. P., Whitten, D. G., *J. Phys. Chem.*, 90(1986), 1319—1323.
- [8] Okamoto, M., Tanaka, F., Teranish, H., *J. Phys. Chem.*, 90(1986), 1055—1058.