

离子型表面活性剂在水溶液中的分子构型

江云宝 许金钩 陈国珍

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘 要

本文利用表面活性剂分子中内在的荧光探针及外加荧光探针,研究了离子型表面活性剂分子在水溶液中的构型. 烷基三苯基磷盐及 N-烷基吡啶盐对芘的单体荧光猝灭服从 Stern-Volmer 方程,是扩散控制的碰撞猝灭,但不同链长的猝灭剂的荧光猝灭行为呈反常状态,即链越长,猝灭速率常数越大. 在十六烷基三甲基铵(CTMAB)水溶液中观察到了芘的激基缔合物荧光,同时观察到了 CTMAB 对芘的荧光猝灭的阻碍(阳离子猝灭剂)和促进(阴离子猝灭剂)作用. 提出离子型表面活性剂在水溶液中呈绕曲状的分子构型,且是一种动态构型.

关键词: 离子型表面活性剂,分子构型,荧光猝灭,激基缔合物

研究长链分子在溶液中的分子构型有助于了解生物大分子如蛋白链的结构. 电中性的长链化合物在不良溶剂中的自绕曲已被不同的实验事实所证实^[1-3],这是一个熵有利过程,但对于荷电的长链化合物(即离子型表面活性剂)在溶液中的分子构型则未见报道. 胶束增敏的光度分析^[4-6]及相转移催化反应^[7]极大地改善了分析方法和有机合成,但也注意到在一些体系中表面活性剂浓度低于其临界胶束浓度(cmc)时即对光度分析有了明显的增敏作用. 因此研究表面活性剂单体分子(浓度低于 cmc)在溶液中的构型除了生物学上的意义外,将有助于深入地探讨胶束增敏光度反应及相转移催化反应的机理. 本文报道用荧光探针(表面活性剂内在探针及外源探针)研究离子型表面活性剂单体分子在水溶液中的构型,提出了离子型表面活性剂分子在水溶液中的动态绕曲状构型.

一、实 验

1. 试剂 芘为 Aldrich 产品,蔡和蒽为北京化工厂 AR 试剂. 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和四甲基溴化铵(TMAB)分别为上海试剂一厂 CP 和 AR 试剂. 溴化十六烷基吡啶($C_{16}NBr$)和溴化十四烷基吡啶($C_{14}NBr$)分别为上海试剂一厂和北京化工厂 CP 试剂,溴代正丁基或己基吡啶(C_4NBr 或 C_6NBr)系由等摩尔溴化烷与吡啶回流而得,经乙醇重结晶. 溴化正丙基、丁基、己基、十二烷基或十六烷基三苯基磷(C_3PBr , C_4PBr , C_6PBr , $C_{12}PBr$ 或

本文 1990 年 5 月 17 日收到, 1991 年 2 月 5 日收到修改稿.

$C_{16}PBr$ 由等摩尔溴代烷与三苯基磷(均为上海试剂一厂 CP 试剂)在苯(C_3PBr, C_4PBr)、甲苯(C_6PBr)和二甲苯($C_{12}PBr, C_{16}PBr$)中回流得到,经乙醚或乙醇重结晶^[8]. 十二烷基硫酸钠(SLS)为上海牙膏厂 CP 试剂. 氯化铜和亚硝酸钠分别为上海试剂四厂和北京化工厂 AR 试剂. 其余有机试剂均为 AR 试剂. 水为去离子水.

2. 仪器 HITACHI850 和 650-10S 荧光光谱仪, 蒽、苝和萘的激发波长分别为 340 nm, 336 nm 和 280 nm. BECKMAN DU-8B 紫外-可见吸收光谱仪. SD-1 型数字电导率仪. 线性方程按最小二乘法拟合. 所有实验在室温(20—23°C)进行.

二、结果与讨论

1. 烷基三苯基磷盐水溶液中的激基缔合物形成

烷基三苯基磷盐分子的极性头基中有三个苯基,与磷原子的 sp^3 轨道相联,这种几何分布不

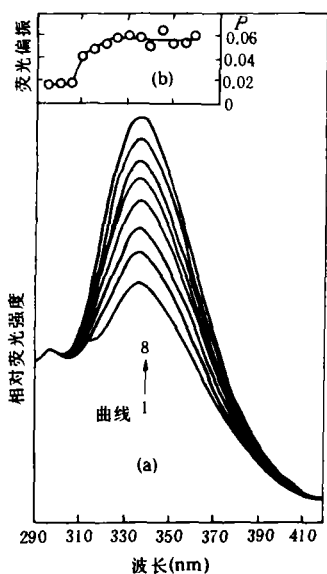


图 1 C_3PBr 的荧光光谱(a)和 $C_{16}PBr$ 的荧光偏振发射光谱

(a)激发波长为 275nm, 光谱于 298nm 处归一化. C_3PBr 浓度自下而上由 2.5×10^{-4} mol/L 等间距增至 2.0×10^{-3} mol/L; (b)激发波长为 255nm, 浓度为 7.5×10^{-5} mol/L)

可能形成分子内激基缔合物. 但由于一个分子中含有三个苯环,分子间碰撞时形成分子间激基缔合物的几率增大. 文献[9]已报道了烷基三苯基磷盐在水溶液中激基缔合物的形成. C_3PBr 的荧光光谱示于图 1(a). 荧光偏振发射光谱呈现两个平台(图 1(b)),表明有两种荧光发射体¹⁾,即图 1(a)中所示的两个荧光峰不是同一荧光体的两个振动带. 298 nm 处荧光峰为单体荧光峰,335nm 处荧光峰为激基缔合物荧光峰. 紫外光谱以及单体和激基缔合物荧光激发光谱相同均表明荧光体间无基态相互作用. 这些进一步证实了烷基三苯基磷水溶液中的激基缔合物是单体分子由扩散控制的分子间碰撞而形成的,在胶束中不能形成激基缔合物的结论^[9],表现在 $I_e/I_m \sim [C_nPBr]$ 图中则是 I_e/I_m 开始时随 $[C_nPBr]$ 近乎线性地增大,胶束形成后 I_e/I_m 恒定. 运用这一特征测定了 $C_6PBr, C_{12}PBr, C_{16}PBr$ 和氯化十二烷基苄基二甲铵(DBDMAC)的 cmc 列于表 1,与文献值或由其它方法获得的结果相当一致.

烷基三苯基磷盐水中激基缔合物形成的特征说明表面活性剂分子在胶束形成前以单体形式存在. 另外我们注意到,随着烷基链增长,单体分子形成激基缔合物的几率的差别渐小,显然存在一种因素削弱激基缔合物形成几率因烷基链增长而减小的因素^[9],我们认为这种因素可能是因烷基链增长,磷盐在水溶液中呈绕曲状的几率增大之故,绕曲状分子扩散速率大于伸展状分子.

表 1 本文测得的有关表面活性剂的 cmc

表面活性剂	C_6PBr	$C_{12}PBr$	$C_{16}PBr$	DBDMAC	CTMAB	SLS
cmc (10^{-3} mol/L)	7.94	1.49	0.103	9.2	0.84	2.0
文献值(10^{-3} mol/L)	9.09*	1.73*	0.144*	7.8**	0.92**	2.5*

*电导率法测定结果. **引自文献[10].

1)陈 胜,厦门大学硕士研究生毕业论文,厦门,1989.

2. 烷基三苯基磷和 N-烷基吡啶对苌、蒽和萘的荧光猝灭

扩散控制的动态猝灭服从 Stern-Volmer 方程^[11]:

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q], \quad (1)$$

式中 I_0 和 I 分别为无猝灭剂和有猝灭剂时的荧光强度, K_{sv} 为猝灭常数, k_q 为猝灭速率常数, τ_0 为无猝灭剂时荧光体的荧光寿命, $[Q]$ 为猝灭剂的浓度. 烷基三苯基磷盐对苌的单体荧光的猝灭符合 Stern-Volmer 方程(图 2),

猝灭速率常数(表 2)在扩散控制的过程的速率数量级上^[11], 并且吸收光谱上无荧光体与猝灭剂作用的迹象, 表明烷基三苯基磷盐对苌的荧光猝灭是扩散控制的碰撞猝灭. 从图 2 可以看出, 不同的磷盐的猝灭常数不同, 意味着猝灭不是由磷盐分子的 Br^- 引起的, 这被溴化钾(相近浓度域)几乎不猝灭苌的荧光所证实. 因此磷盐分子中的猝灭基团是其离子头基. 更重要的是, 随着烷基链增长, 磷盐的猝灭常数非线性地增大, 链短时增值较小, 链长时增值较大(图 2, 图 3), 与扩散控制的碰撞猝灭的理论预计顺序相反,

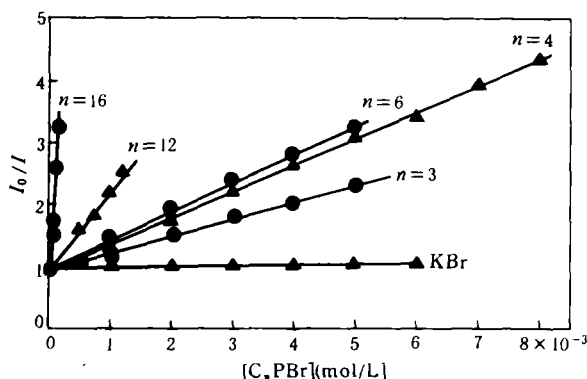


图 2 烷基三苯基磷盐对苌荧光猝灭的 Stern-Volmer 曲线
(苌的浓度为 5×10^{-7} mol/L)

表 2 烷基三苯基磷和 N-烷基吡啶对苌单体荧光猝灭速率常数*

烷基三苯基磷	C_3PBr	C_4PBr	C_6PBr	C_{12}PBr	C_{16}PBr
k_q (L/mol · s ⁻¹)	1.11×10^9	1.80×10^9	1.94×10^9	5.52×10^9	9.05×10^{10}
N-烷基吡啶		C_4NBr	C_6NBr	C_{14}NBr	C_{16}NBr
k_q (L/mol · s ⁻¹)		4.73×10^9	5.12×10^9	9.93×10^9	1.74×10^{10}

* 取 $\tau = 225$ ns, 引自文献 [12].

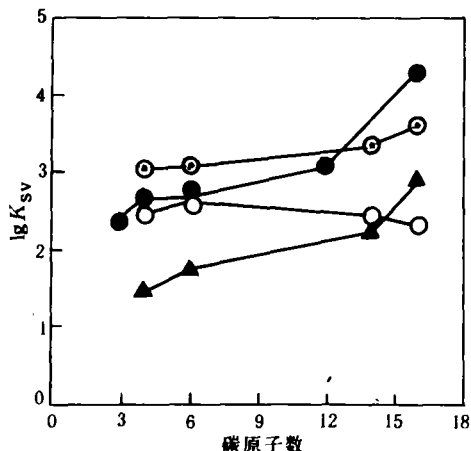


图 3 猝灭常数与烷基链中碳原子数的关系

(荧光体 / 猝灭剂: ●——苌/ C_nPBr , ▲——蒽/ C_nNBr ,
○——苌/ C_nNBr , ○——蒽/ C_nNBr)

因为烷基链增长, 磷盐分子扩散速率及离子头基(猝灭基团)在整个分子中所占比例均逐渐减小, 因此猝灭剂与荧光体的碰撞几率以及二者每次遭遇中荧光体与猝灭基团间接触的几率亦逐渐减小, 从而导致猝灭常数逐渐减小. 由于烷基三苯基磷盐的浓度均低于 cmc 或其理论推算值, 即磷盐均以单体形式存在, 溶液中无簇集体, 因此磷盐的异常的荧光猝灭与其单体分子在水溶液中的形态有关. 我们认为这种“异常”猝灭是由于烷基链在水溶液中发生绕曲而引起的. 烷基链绕曲后, 提供了一个微小的疏水性微环境, 强疏水性的苌优先定位于该微环境中, 于是苌与猝灭基团间的空间关系更有利于碰撞

猝灭,而使猝灭常数显著增大. 这种效应类似于有机化学反应中的“邻基参与”效应. 有关过程见图 4.

由图 4 有,

$$[\textcircled{Q}] / [-Q] = K_1, \quad (2)$$

$$[\textcircled{\text{Py}}] / [-Q] = K_1 K_2 [\text{Py}] = K', \quad (3)$$

令 盐浓度为 $[Q]_t$, 据物料平衡可得

$$[-Q] = \frac{1}{1 + K_1 + K'} [Q]_t, \quad (4)$$

$$[\textcircled{Q}] = \frac{K_1}{1 + K_1 + K'} [Q]_t, \quad (5)$$

$$[\textcircled{\text{Py}}] = \frac{K'}{1 + K_1 + K'} [Q]_t. \quad (6)$$

这三种形式的猝灭体间无相互作用,因此

$$\begin{aligned} I_0/I &= 1 + K_{SV1} [-Q] + K_{SV2} [\textcircled{Q}] + K_{SV3} [\textcircled{\text{Py}}] \\ &= 1 + \frac{1}{1 + K_1 + K'} (K_{SV1} + K_{SV2} \cdot K_1 + K_{SV3} \cdot K') [Q]_t, \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式表明 Stern-Volmer 方程仍可满足,这与实验结果一致.

由图 4 不难解释磷盐的“异常”猝灭现象. $K_{SV3} \gg K_{SV1}$, $K_{SV3} \gg K_{SV2}$, 随着烷基链增长, K_{SV1} , K_{SV2} 逐渐减小,但 K_{SV2} 减小得比 K_{SV1} 慢,因绕曲状分子扩散速率大于线性分子,部分削弱由分子增大而引起的扩散速率下降. 烷基链增长,呈绕曲状构型的几率增大,苾处于绕曲状微环境中的几率亦增大, K_{SV3}/K_{SV1} 及 K_{SV3}/K_{SV2} 比值增速渐大,总的结果是链增长第三种猝灭的 K_{SV3} 值增大远大于第一、二种猝灭的 K_{SV1} 和 K_{SV2} 减小,从而使表观猝灭常数 K_{SV} 增大. 烷基链较短时绕曲较少, K_{SV} 增值较小;烷基链较长时,绕曲几率显著增大, K_{SV} 增值较大.

按图 4 可以预计,不同疏水性的荧光体由于其定位于绕曲状微环境中的几率不同,含猝灭基团的表面活性剂的猝灭常数随分子中烷基链长的变化规律将是不同的. 疏水性大的荧光体,定位于绕曲状微环境中的几率大, K_{SV} 随链长增速大;而疏水性小的荧光体,该增速则较小,甚至由于荧光体位于绕曲状微环境中的几率较低而使第三种猝灭的贡献相对于第一、二种猝灭的为小,从而导致 K_{SV} 随链增长而减小. 为此我们研究了不同链长的 N-烷基吡啶对苾、萘和蒽的荧光猝灭,三者均符合 Stern-Volmer 方程(对苾的荧光猝灭的 Stern-Volmer 曲线示于图 5,猝灭速率常数列于表 2),为动态猝灭. 从图 3 可看到,对于苾和蒽, K_{SV} 随链长增大,且对蒽的 K_{SV} 的增速大于对苾的,同样地链长时 K_{SV} 增速大于链短时;而对于萘,烷基链较短时, K_{SV} 随链长增大,但当链较长时, K_{SV} 则随链增长而下降. 从苾、萘和蒽在水中的溶解度^[13],可知其疏水性顺序是蒽 > 苾 > 萘. 因此上述实验结果与按图 4 的作用模式所预期的结果一致,表明是由于荧光体处于由烷基链的绕曲所提供的微环境中,使荧光体与猝灭基团接近而导致“异常”猝灭现象. N-烷基吡啶对萘的荧光猝灭则明确地指出荷电长烷基链分子在水溶液中的直链构型与绕曲状构型平衡共存.

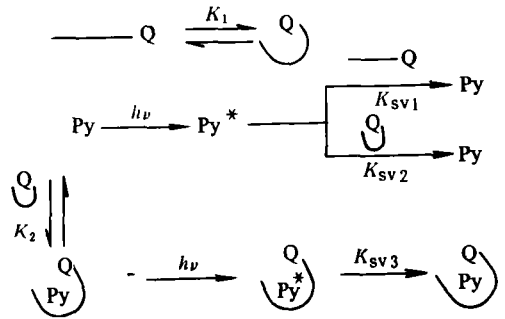


图 4 烷基三苯基磷盐在水溶液中的绕曲及其对苾的荧光猝灭

(Py 表示苾, Py^* 为其激发态, — Q 表示伸展状磷盐分子, \textcircled{Q} 表示绕曲状分子, — 为烷基链, Q 为离子头基(猝灭基), K_1, K_2 为平衡常数)

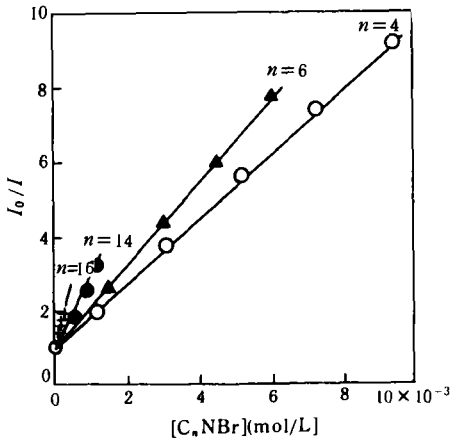


图5 N-烷基吡啶对芘的荧光猝灭的 Stern-Volmer 曲线
(芘的浓度为 5×10^{-7} mol/L)

相反的顺序. 在磷盐和吡啶盐对芘及吡啶盐对萘的荧光猝灭实验中, 随猝灭剂浓度变化(小于 cmc 或其理论预计值), I_3/I_1 值 (0.640 ± 0.008) 和 I_{336}/I_{324} 值 (1.050 ± 0.005) 基本恒定, 即荧光体所处环境的极性没有变化, 说明由绕曲所提供的疏水性微环境不象环糊精的组织化刚性微环境^[15], 而是一种动态构型(如前所述), 且荧光体在绕曲微环境中与在体相中的分布处于平衡中, 如图4所示.

3. 在 CTMAB 和 SLS 水溶液中芘的激基缔合物形成

在 CTMAB 水溶液中, 随着其浓度增大, 在芘的单体荧光光谱的长波长处(470nm) 出现一个无结构的宽峰, 为芘的激基缔合物荧光峰(图6). 在 CTMAB 浓度为零或较低, 或在相应的短链类似物 TMAB 水溶液中, 均观察不到芘的激基缔合物荧光, 显然这与 CTMAB 分子中的长烷基链有关, 是荷电长链分子在水溶液中绕曲的又一证据. 芘分子定位于 CTMAB 绕曲所提供的微环境中, 使其局部浓度增大, 导致激基缔合物的形成. 我们注意到, 随着 CTMAB 浓度增大, 激基缔合物荧光强度 I_e 与单

比较烷基三苯基磷和 N-烷基吡啶对芘的荧光猝灭常数 K_{SV} 随烷基链中碳原子数的变化关系(图3)可知, 磷盐体系 K_{SV} 随碳原子数增速比吡啶盐体系大, 表明磷盐绕曲几率大于吡啶盐的. 磷盐的极性头基中荷正电的磷原子与三个苯基相联, 其疏水性大于吡啶盐的极性头基. 显然荷电的链烃化合物在水溶液中的绕曲也与疏水作用有关. 我们的结果还表明荷电的短链化合物在水溶液中也有一定的绕曲, 这是要求长链化合物两端充分接近的实验方法^[11] 所不及的.

芘的单体荧光光谱有五个特征振动带, 其中第三振子带与第一振子带强度之比 I_3/I_1 与其所处环境之极性有较好的相关性^[14]. 萘的荧光光谱中第二振子带(336 nm)与第一振子带(324 nm)强度之比 I_{336}/I_{324} 与其所处介质极性间亦有相关, 在环己烷和水中该比值顺序是环己烷 > 水, 而它们的极性有

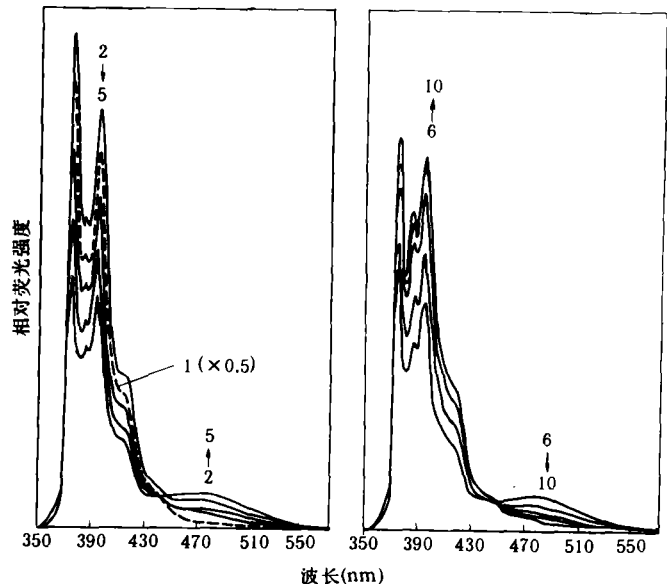


图6 芘在CTMAB水溶液中的荧光光谱
(芘的浓度为 5×10^{-7} mol/L, CTMAB浓度为: 0(1); 5(2); 6(3); 7(4); 8(5); 9(6); 10(7); 11(8); 12(9); 13×10^{-4} mol/L(10))

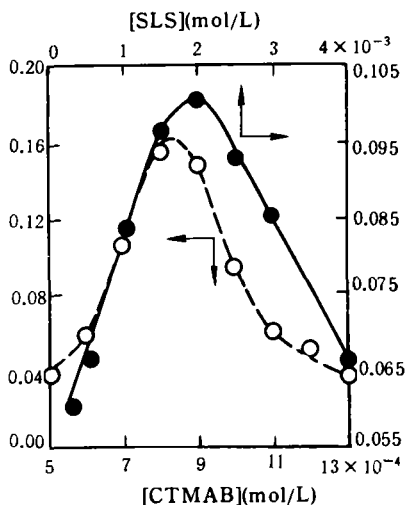


图 7 I_e/I_m 与 CTMAB 和 SLS 浓度关系图 (芘的浓度为 5×10^{-7} mol/L)

面活性剂在水溶液中绕曲,疏水性荧光体位于由此而形成的微环境中,亦将受到一定的保护.

我们研究了在水及 TMAB, CTMAB 水溶液(浓度为 2.5×10^{-4} mol/L) 中 Cu^{2+} 及 NO_2^- 对芘的荧光猝灭. 猝灭行为均符合 Stern-Volmer 方程, 相应的曲线示于图 8. 我们看到, Cu^{2+} 猝灭体系中, $K_{SV, TMAB} > K_{SV, H_2O} > K_{SV, CTMAB}$. Cu^{2+} 与 CTMAB 间无相互作用, $K_{SV, TMAB} > K_{SV, H_2O}$ 是由于 TMAB 之引入改变溶液状态之故; 而 $K_{SV, CTMAB} < K_{SV, TMAB}$ 则体现了 CTMAB 对芘的保护作用, 这种作用并非 CTMAB 胶束而致, 因溶液中 CTMAB 浓度远低于其 cmc. 因此 CTMAB 对芘的保护作用是由其在水溶液中绕曲提供的. 在 NO_2^- 猝灭体系中, $K_{SV, H_2O} > K_{SV, CTMAB} > K_{SV, TMAB}$, NO_2^- 与 TMAB 及 CTMAB 分子中的季铵离子有一定的相互作用, 即形成离子对, 这是季铵盐相转移催化反

体荧光强度 I_m (以 395 nm 处荧光强度表示) 之比 I_e/I_m 逐渐增大, 这是因为绕曲状微环境数逐渐增多之故. CTMAB 浓度达 8.4×10^{-4} mol/L 后, I_e/I_m 值又逐渐减小(图 7), 这是由于形成胶束后芘进入疏水性更大的胶束内核, 处于体相中的芘逐渐减少之故. 由于胶束的组织化结构, 低浓度的芘不能在其中形成激基缔合物. 显然 I_e/I_m 与 [CTMAB] 关系曲线(图 7) 中峰值处所指示的浓度为 CTMAB 的 cmc, 由此得到的 cmc 值与文献值一致(表 1).

在阴离子表面活性剂 SLS 水溶液中也观察到了芘的激基缔合物荧光(图 7), 并由此得到其 cmc, 与电导率法测定的结果一致(表 1).

4. CTMAB 水溶液中 Cu^{2+} 及 NO_2^- 对芘的单体荧光猝灭

在环糊精溶液中, 荧光体被包络于其空腔中而受到保护, 猝灭剂的荧光猝灭常数减小^[15, 16]. 离子型表

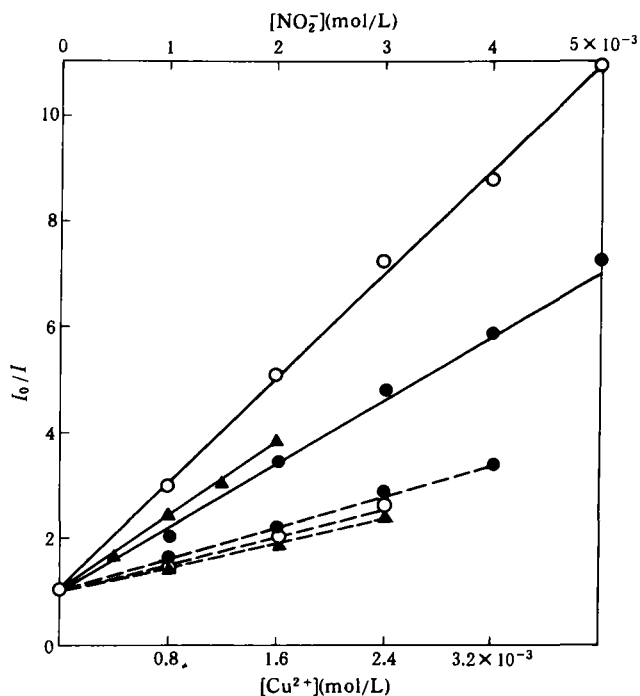


图 8 在水, TMAB 和 CTMAB 介质中 Cu^{2+} 和 NO_2^- 对芘的荧光猝灭的 Stern-Volmer 曲线

(○ — 芘 / 猝灭剂 / 水; ● — 芘 / 猝灭剂 / TMAB; ▲ — 芘 / 猝灭剂 / CTMAB. 猝灭剂: Cu^{2+} (---); NO_2^- (—) 芘浓度为 2.5×10^{-7} mol/L, TMAB 和 CTMAB 浓度为 2.5×10^{-4} mol/L)

应的机理^[7]. 由于离子对的形成, 扩散速率下降, 因而 $K_{SV, TMAB} < K_{SV, H_2O}$, 然而 $K_{SV, CTMAB} > K_{SV, TMAB}$ 则说明了 CTMAB 在水溶液中的绕曲, 比位于绕曲状微环境中, 同与季铵离子以离子对“结合”的 NO_2^- 更接近, 使猝灭常数增大, 克服因绕曲对苾的保护以及因 NO_2^- 与 CTMAB 离子对结合引起 NO_2^- 扩散速率相对 TMAB 体系更大的下降而造成的猝灭常数减小, 净结果使 $K_{SV, CTMAB} > K_{SV, TMAB}$.

三、结 论

本文首次用荧光探针的方法阐明了荷电的长链化合物(即离子型表面活性剂)单体分子(其浓度低于 cmc, 更低于其在水中溶解度)在水溶液中呈绕曲状构型, 这种构型是一种动态构型. 由这种绕曲状构型提供的微环境部分类似于环糊精的疏水性空腔. 我们的结果还表明荷电的短链分子(如 C_4 , C_6 等)在水溶液中也有绕曲, 这是要求链状化合物两端充分接近的实验方法所不及的. 离子型表面活性剂在水溶液中的绕曲似亦与疏水作用有关.

至于离子型表面活性剂在光度分析及相转移催化反应(长链之效果优于短链)中在其浓度低于 cmc 时即有作用, 我们认为除了通常认为的离子型表面活性剂与体系中的作用物间的静电相互作用外, 长链物在水溶液中的绕曲可能也起一定的作用. 绕曲状疏水性微环境为水溶性小的作用物提供了“增溶”位; 在相转移催化反应中则使之与另一作用物(与表面活性剂离子头基以离子对结合)空间上更为接近, 从而起催化作用.

参 考 文 献

- [1] Jiang, X. K., *Acc. Chem. Res.*, **21**(1988), 362 — 367.
- [2] Xu, C. B. et al., *Acta Chimica Sinica*, 1988, 141 — 149.
- [3] Breslow, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(1978), 1213 — 1218.
- [4] 郑用熙, 胶束增溶分光光度法反应机理探讨, 地质出版社, 1980.
- [5] Hinze, W. L. et al., *Trends Anal. Chem.*, **3**(1984), 193 — 199.
- [6] 张 帆、刘振鸣, *分析化学*, **17**(1989), 1051 — 1056.
- [7] Dehmlow, E. V. & Dehmlow, S. S., *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- [8] 江云宝、许金钩、陈国珍, *高等学校化学学报*, 1991, 待发表.
- [9] 江云宝、许金钩、陈国珍, *科学通报*, **35**(1990), 1392 — 1934.
- [10] Fendler, J. H. & Fendler, E. J., *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, 1975.
- [11] Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York and London, 1983.
- [12] Hashimoto, S. & Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985), 4655 — 4662.
- [13] a) Blyshak, L. A. et al., *Anal. Chem.*, **61**(1989), 955 — 960;
b) Dean, J. A. Ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 11th Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1973, 7 — 289.
- [14] Kalyanasundaram, K. & Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1979), 2039 — 2044.
- [15] 江云宝、黄贤智、陈国珍, *科学通报*, **35**(1990), 120 — 122.
- [16] Tung, C. H., Zeng, Z. & Xu, H. J., *J. Photochem.*, **32**(1986), 311 — 316.