

表面活性剂水溶液中芘的激基缔合物形成

江云宝* 许金钧 陈国珍

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

在离子型和非离子型表面活性剂水溶液中观察到了芘的激基缔合物荧光, 其荧光强度与单体荧光强度比值对表面活性剂浓度的关系曲线中有一峰值。指出表面活性剂单体分子在水溶液中呈绕曲状构型, 对应上述峰值的表面活性剂浓度为其临界胶束浓度。

电中性的长链有机化合物在不良溶剂中呈自绕曲状态已被不同实验所证实^[1-3], 但荷电长链有机化合物(即离子型表面活性剂)单体分子在水溶液中的构型状态尚未见报道。近年来, 表面活性剂分子在胶束形成前即以单体形式存在时在溶液中的行为引起了不少化学家的兴趣, 染料-表面活性剂相互作用研究提出了“预胶束”(premicelle)的概念^[4-7], 但所研究的均系离子型表面活性剂与荷异性电荷的染料之间的作用。最近的结果表明在这类体系中染料与表面活性剂分子间通过静电作用而缔合成疏水性更强的中性物, 从而发生簇集^[8-10], 正如电中性长链化合物在不良溶剂中的行为^[1]。显然“预胶束”可能是由异性电荷染料“诱导”而成, 表面活性剂单体分子在溶液中真正的行为仍不能由上述结果阐明。本文报道用惰性的芳香化合物芘作为外源荧光探针, 研究表面活性剂单体分子在水溶液中的形态。结果表明离子型和非离子型表面活性剂单体分子在水溶液中呈绕曲状构型。

实 验

芘为 Aldrich 公司试剂。十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB), 十二烷基磺酸钠(SDS), 四甲基溴化铵(TMAB)及对甲基苯磺酸钠(SMBS)均系上海试剂一厂 CP 试剂。十二烷基硫酸钠(SLS)为上海牙膏厂 CP 试剂。十二烷基苯磺酸钠(SDBS)系由 NaOH 水溶液中和相应酸并经去离子水重结晶三次而得。Tween 80 为上海大众制药厂产品。Triton X-100, Tween 20, 乳化剂 OP 和聚乙二醇 400 (PEG 400)均为上海化学试剂采购供应站进口分装试剂。所有试剂未进一步纯化。实验用水为去离子水。荧光光谱在 Hitachi 650-10S 荧光光谱仪上测绘, 激发波长为 336 nm, 入射及发射单色器狭缝均为 4 nm, 光谱扫描速率为 120 nm·min⁻¹。全部实验于室温(27—30°C)下进行。

结 果 与 讨 论

离子型表面活性剂水溶液中芘的激基缔合物的荧光发射 芘是一种电中性的芳香化合物, 具有一个大的 π 电子共轭体系和较长的荧光寿命(10^2 ns 级), 是最早被观察到激基缔合物形成的化合物^[11]。在离子型表面活性剂(CTMAB, SDS, SLS, SDBS)水溶液中, 当溶液浓度较低时, 观察不到芘(5×10^{-7} mol·dm⁻³)的激基缔合物荧光; 但随表面活性剂浓度逐渐增大, 在

芘的单体荧光光谱的长波长侧(470 nm)出现一个无振动结构的宽峰, 这是芘的激基缔合物荧光峰(典型曲线示于图 1)。显然这是由于表面活性剂的引入, 导致芘的局部浓度增大引起的。在相应的短链类似物(如 TMAB, SMBS)溶液中未观察到芘的激基缔合物荧光, 表明芘的激基缔合物形成并非由于离子型表面活性剂的引入而改变溶液的离子强度之故, 而是与表面活性剂分子中的长烷基链有关。由于芘是一种强疏水性化合物, 显然离子型表面活性剂的引入提供了一种有利于其存在的微环境, 即疏水性微环境。可以注意到, 溶液中芘的激基缔合物荧光强度 I_e 与其单体荧光强度 I_m (以 395 nm 处荧光峰高计) 之比对表面活性剂浓度的关系曲线上有一峰值, 即开始时 I_e/I_m 值随表面活性剂浓度增大而增大, 达最大值后比值减小(典型曲线示于图 2)。从离子型表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)的已知值(表 1)可知, 当表面活性剂浓度低于其 cmc , 即溶液中无胶束形成时, 便可观察到芘的激基缔合物的形成, 这表明水溶液中离子型表面活性剂的引入, 在胶束形成之前即已提供了一定的疏水性微环境。我们认为这是由于表面活性剂分子中的长烷基链在水溶液中呈绕曲状, 从而提供了一个微小的疏水性环境。强疏水性的芘优先定位于其中, 使其局部浓度增大, 导致激基缔合物的形成。胶束形成前, 随着表面活性剂浓度增大, 提供的疏水性微环境数增多, 更多的芘处于其中, I_e/I_m 增大。胶束形成后, 表面活性剂浓度再增大, 尽管自由的表面活性剂浓度不变(约为其 cmc ^[12]), 但胶束浓度逐渐增大, 芘增溶进入疏水性更高的胶束内核, 使处于胶束外体相中的芘逐渐减少, 由于胶束的组织化结构, 芘($\leq 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)不能在其中形成激基缔合物, I_e/I_m 值逐渐减小。因此, I_e/I_m 对表面活性剂浓度的关系曲线中峰值对应的表面活性剂浓度为其 cmc 。实验结果列于表 1。从中可看到由此得到的 cmc 值与文献值或由它法得到的结果基本符合, 说明上述分析是合理的。

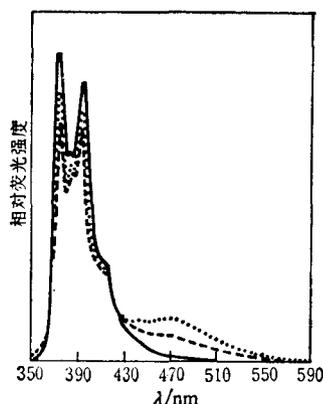


图 1 表面活性剂水溶液中芘的荧光光谱
(—)无表面活性剂; (---) $6.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SDS;
(.....) $1.36 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Tween 20

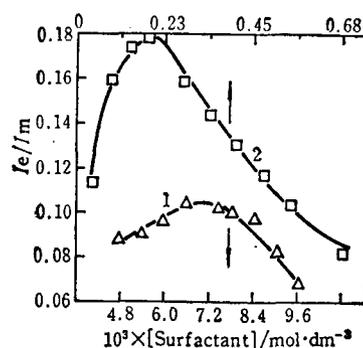


图 2 I_e/I_m 与表面活性剂浓度的关系曲线
1—SDS; 2—Tween 20

表 1 本文测得的 cmc 与已知值比较

表面活性剂	离子型				非离子型			
	SDS	SLS	SDBS	CTMAB	Triton X-100	Tween 80	Tween 20	OP
本文结果 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 27—30°C)	7.1	2.0	1.4	0.84	0.21	1.13×10^{-2b}	8.94×10^{-2b}	0.135 ^b
文献值 ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C)	9.8 ^[13]	2.5 ^a	1.6 ^[13]	0.92 ^[13]	0.24 ^[10]	$1.3 \times 10^{-2(12),b}$		

a. 本实验室电导率法测定结果。SLS 非系纯品。b. 浓度单位为 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

与染料-离子型表面活性剂作用体系相反,在本文研究的体系中所使用的荧光探针是高疏水性的,它是否会诱导表面活性剂分子中疏水碳氢链的簇集显然是一个关键问题.可以设想,若存在着这种诱导作用,那么提高芘的浓度(只要不高于无表面活性剂存在亦可观察到芘的激基缔合物形成时芘的浓度均无妨.由于芘的低水溶性,这实际上也是不可能的),图2所示的峰值应向低浓度方向移动.我们研究了 CTMAB 体系中芘浓度在 $4-8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 间变化时 I_e/I_m 与 CTMAB 浓度的关系,结果见图3.可见随着芘浓度升高峰位置几无移动,从而排除了芘的疏水诱导现象的存在.因此芘的激基缔合物形成本征地反映了表面活性剂单体分子在水溶液中的行为.

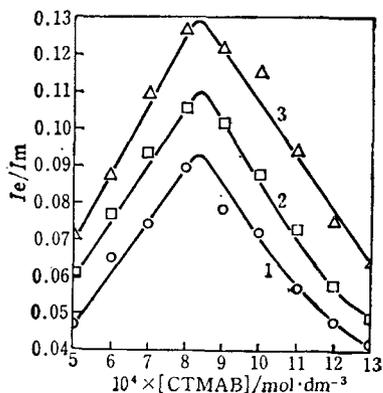


图3 不同浓度芘溶液中 I_e/I_m 与 CTMAB 浓度关系曲线

芘的浓度: 1— $4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 2— $6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 3— $8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

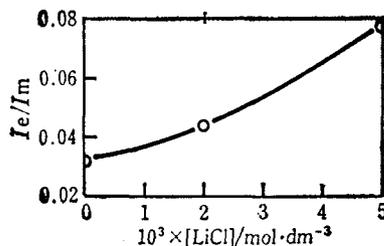


图4 LiCl 对 CTMAB 溶液中芘的 I_e/I_m 值的影响

$[\text{pyrene}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 $[\text{CTMAB}] = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

试验了 LiCl 对 CTMAB 溶液(浓度低于相应浓度 LiCl 存在下的 c_{mc})中芘的激基缔合物荧光的影响(图4),发现随着 LiCl 浓度增大, I_e/I_m 值亦增大.而在相同浓度 TMAB 溶液中, LiCl 浓度在 $0-0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 间 I_e/I_m 值均为 0.017.表明 CTMAB 等离子型表面活性剂在水溶液中绕曲的动力可能是疏水相互作用^[1].同时也不难想见由绕曲而带来的微环境效应类似于环糊精^[44],可对处于其中的荧光体起到保护作用.实验证实了这一推论.在 CTMAB ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 存在下, Cu^{2+} 对芘 ($2.5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的荧光猝灭速率常数 k_q 为 $2.78 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$,比同浓度 TMAB 存在下的 k_q 值 $3.44 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ 小.但这种微环境并非完全像环糊精那样组织化,因为芘单体荧光光谱中第三振子带与第一振子带强度之比在 CTMAB 浓度小于其 c_{mc} 时基本恒定,表明芘所处环境的极性未变^[45].因此,表面活性剂分子在水溶液中的绕曲是一个动态过程.

非离子表面活性剂水溶液中芘的激基缔合物形成 研究了非离子表面活性剂(Triton X-100, Tween 20, Tween 80, 乳化剂 OP)水溶液中芘的激基缔合物形成的可能性,观察到了与离子型表面活性剂溶液中类似的现象(图1,图2),并类似地得到这几种表面活性剂的 c_{mo} (表1),与已知值相符.在 PEG 400 水溶液中未观察到芘的激基缔合物荧光,表明非离子型表面活性剂分子中的烷基链也呈绕曲状.

非离子型表面活性剂是聚乙二醇(PEG)的长链碳醇单醚,在结构上与离子型表面活性剂的区别在于前者极性头基是电中性的,后者荷电.电中性长链化合物在不良溶剂中呈绕曲状态已被揭示^[1-3].因此,在非离子型表面活性剂水溶液中(对非离子表面活性剂而言,水是一

种不良溶剂)观察到芘的激基缔合物荧光进一步确证了在离子型表面活性剂水溶液中观察到的类似现象是由于其分子中烷基链绕曲的结果。所以,在表面活性剂水溶液中芘的激基缔合物形成可独立地揭示表面活性剂分子的绕曲构型。

比较图 1 和图 2 中离子型与非离子型表面活性剂(SDS 与 Tween 20)溶液中芘的激基缔合物形成的差异,发现当分子中碳氢链长相同时(均为月桂基),非离子型表面活性剂溶液中芘的激基缔合物形成几率较大。在其它体系中(如 OTMAB 与 Tween 80)亦观察到了类似的结果。从表面活性剂分子的疏水亲脂能力(HLA)大小来看,同链长的非离子表面活性剂的 HLA 较高,因此上述结果进一步说明表面活性剂(离子与非离子型)在水溶液中绕曲是疏水作用推动的。

结 束 语

在表面活性剂(离子型和非离子型)水溶液中观察到了芘的激基缔合物荧光发射,表明表面活性剂单体分子在水溶液中呈绕曲状构型,其微环境效应类似于环糊精。绕曲是受疏水作用驱动的,在非离子型表面活性剂溶液中有较高的芘激基缔合物形成几率。激基缔合物荧光强度与单体荧光强度比对表面活性剂浓度的关系曲线上有一峰值,对应该值的表面活性剂浓度为其临界胶束浓度。因此报道的芘的激基缔合物形成的特征可作为测定表面活性剂临界胶束浓度的一种新方法。

PEG 是有机合成中的一种有效的相转移催化剂^[16],非离子表面活性剂分子中既有 PEG 部分又有长烷基链部分,后者在水溶液中呈绕曲状(由绕曲动力可知在极性有机溶剂中仍将有一定的绕曲几率),因此用非离子型表面活性剂代替 PEG 作为相转移催化剂有可能同时具有 PEG 的作用和环糊精的部分效应,从而体现出特殊的催化性能。

另外,随着计算机辅助有机合成设计的发展,一些具有拓扑结构的特殊分子,如树状分子^[17],将不断被合成得到。我们认为本文报道的外源荧光探针法对于研究这类化合物在溶液中的性质可能会发挥一定的作用。

参 考 文 献

- [1] Jiang, X.-K., *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 362.
- [2] Xu, C.-B.; Liu, Y.-Y.; Sou, H.-S.; Tung, C.-H., *Acta Chimica Sinica (English Edition)*, **1988**, *141*.
- [3] Breslow, R.; Rotnbar, J.; Herman, F.; Rodriguer, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1213.
- [4] Kusumoto, Y.; Sato, H., *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *63*, 13.
- [5] Kusumoto, Y.; Shizuka, M.; Satake, I., *Chem. Lett.*, **1986**, 529.
- [6] 吴世康,姜永才,化学学报, **1982**, *40*, 939.
- [7] 姜永才,吴世康,化学学报, **1990**, *48*, 447.
- [8] Pal, M. K.; Pal, P. K., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2557.
- [9] 江渊,田永驰,梁映秋,中国科学(B), **1990**, 449.
- [10] 高月英,段吉平,马季铭,化学学报, **1990**, *48*, 748.
- [11] Turro, N. J., "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc., **1978**.
- [12] Roxby, B. W.; Mills, B. P., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 456.
- [13] Fendler, J. H.; Fendler, E. J., "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York. **1975**, 20.
- [14] Tung, C. H.; Zeng, Z.; Xu, H. J., *J. Photochem.*, **1986**, *32*, 311.
- [15] 江云宝,许金钧,陈国珍,化学通报, **1990**, (7), 40.
- [16] 许临晓,陶凤岗,吴世晖,有机化学, **1984**, 265.
- [17] 陈亚雄,有机化学, **1990**, 289.

Pyrene Excimer Formation in Aqueous Solution of Surfactants

Jiang, Yun-Bao* Xu, Jin-Gou Chen, Guo-Zhen

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

Abstract

Pyrene was used as a fluorescent probe to determine the molecular conformation of surfactants (ionic and non-ionic) in aqueous solution. The fluorescence emission from pyrene excimer was observed to be dependent on the concentration of surfactants. A maximum was noted in the curve of the ratio of fluorescence intensity of pyrene excimer to that of monomer versus the concentration of surfactant and the concentration corresponding to this maximum was proved to be the *cmc* of the surfactant. The monomer molecule of surfactants in aqueous solution was supposed to be self-coiling which is due to the hydrophobic interaction and in a dynamic equilibrium. The characteristics of the pyrene excimer formation in an aqueous solution of surfactant provided a feasible method for the determination of *cmc* of surfactant.