

研究简报 ·

不同疏水基表面活性剂溶剂化的电子结构特征

颜肖慈^{*, a} 罗明道^a 曾 晖^a 张高勇^{a, b*}

(^a 武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

(^b 中国日用化学工业研究院 太原 030001)

摘要 用从头算法 RHF/6-31G^{*} 和 Onsager 溶剂模型分别优化了不同疏水端基表面活性剂阴离子溶剂化前后的几何构型, 得到气态和溶剂化的总能量、电荷分布、偶极矩、极化能等. 比较了它们溶剂化前后的构型变化和电子结构特征. 在 RHF/6-31G^{*} 平台上探讨了不同疏水端基影响阴离子表面活性剂表面张力的内在原因.

关键词 不同疏水基表面活性剂, 从头算, Onsager 模型, 表面张力

Study on Characters of Electronic Structures for Anionic Surfactants with Different Hydrophobic Bases in Gas and Solvent Using Onsager Model and *ab initio* Method

YAN, Xiao-Ci^{*, a} LUO, Ming-Dao^a ZENG, Hui^a ZHANG, Gao-Yong^{a, b}

(^a College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

(^b China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001)

Abstract The geometries of the anionic surfactants with different hydrophobic bases in gas and water were optimized using RHF/6-31G^{*} and Onsager reaction field model, respectively. The total energies, net charges, dipole moments and polarization energies of the surface-active anions were obtained in gas and water. The characters of geometries and electronic structures for the surface-active anions in gas and water were compared. The effect of the different hydrophobic bases on the surface tension was also investigated.

Keywords anionic surfactant with different hydrophobic base, *ab initio*, Onsager model, surfactant tension

人称工业味精的表面活性剂在洗涤、食品、化妆、医疗、涂料、印刷、石油、农业和环保等诸多领域得到广泛的应用^[1]. 近年来, 人们日益重视其结构与性能间关系的研究^[2~5]. 我们用量子化学方法研究了双表面活性剂的结构与性质^[6]和烷基硫酸盐的表面张力^[7]. 本文用从头算法探讨疏水端基不同的表面活性剂溶剂化前后电子结构的变化以及与表面活性剂的重要性质——表面张力的关系.

1 计算方法

本文研究的不同疏水端基阴离子表面活性剂的结构式、极性头、疏水端基和编号见图 1.

对上述 6 个表面活性剂阴离子(气态)用 RHF 方法和 6-31G^{*} 基组, 用能量梯度对其几何构型进行优化. 这些阴离子在气相最优构型(低能构象)时的总能量 E_T , 偶极矩 μ , 极性头净电荷 Q_{COO^-} 和疏水端基净电荷 Q_{ter} 值列于表 1. 全部计算采用 Gaussian 98 程序包^[8], 在 P4 微机上完成.

在上述优化的基础上, 我们又采用 Onsager 溶剂模型^[9] 对这 6 个表面活性剂阴离子在水溶剂中的构型分别进行了优化. 采用方法是 RHF, 基组为 6-31G^{*}, 这些阴离子表面活性剂基本上呈线形, 因此其半径 R 是取气态计算这些阴离子最远的两原子间距离的一半, 具体数值见表 1. 水的介电常数引用 Gaussian 98 用户参考手册中的 78.39. 溶剂化后的表面活性剂阴离子的编号依次用

* E-mail: YXC0008@163.com; Fax: 027-87647617.

Received November 1, 2003; revised April 19, 2004; accepted May 30, 2004.

国家重大基础(973)预研基金(No. 2001CCC01300)资助项目.

.相应最优构型(低能构象)的总能量 E_T (含溶剂)、极化能 E_{pol} ,极性头净电荷 Q_{COO^-} 、端基净电荷 Q_{ter} 和偶极矩 μ 的值列于表 2 中,这些阴离子表面活性剂的表面张力 $\gamma_{cmc}^{[10]}$ 也列于表 2.

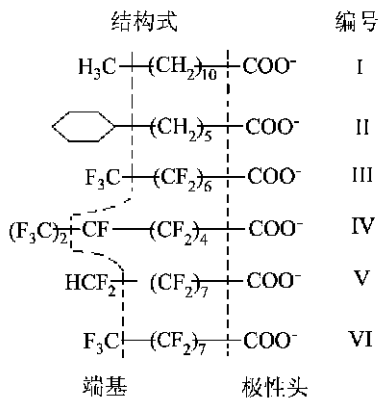


图 1 阴离子表面活性剂的结构式和编号

Figure 1 Structural formula and the serial numbers of the anionic surfactants

表 1 气态阴离子表面活性剂的电子结构数据

Table 1 Data of electronic structure of gaseous anionic surfactants					
Anion	$E_T/\text{a. u.}$	μ/D^a	$Q_{COO^-}/\text{a. u.}$	$Q_{ter}/\text{a. u.}$	R/nm
- 617.5778	30.28	- 0.771	- 0.015	0.802	
- 616.4046	25.91	- 0.761	- 0.044	0.650	
- 1944.2875	20.55	- 0.718	0.056	0.550	
- 1944.2912	19.10	- 0.718	0.101	0.470	
- 2082.1595	22.65	- 0.718	0.057	0.607	
- 2181.0282	23.48	- 0.718	0.062	0.607	

^a 1 D = 3.335×10^{-30} C \cdot m.

2 结果与讨论

2.1 溶剂化前后阴离子结构的变化

从图 1 可见,所研究的 6 个表面活性剂阴离子的极性头相同,都是 $-COO^-$ 基,疏水端差别较大,从结构来看可分为 3 组: , (或 ,) 为第 1 组, , (或 ,) 为第 2

组, , (或 ,) 为第 3 组.从第 1 组来看,除极性头外, () 其它部分是烷链烃, () 是烷链连接 1 个环己烷烃,它们 C 原子数目相等,主要是疏水尾端结构不同.计算结果表明, 和 气态最优化构型时极性头 OCO 键角为 129.55° , $C-COO^-$ 键键长为 0.1570 nm .而考虑溶剂化后 I 的 OCO 为 128.93° , 的 OCO 为 128.32° , $C-COO^-$ 键键长为 0.1550 nm .受溶剂作用,键角 OCO 和键长 $C-COO^-$ 略有减小.

对于第 2 组,它们的 C 原子和 F 原子数目相等,只是疏水端基不同, 呈分叉结构, , 在气态时极性头 OCO 夹角分别为 133.81° 和 133.82° , $C-COO^-$ 键键长为 0.1570 nm ,而溶剂化作用使 和 极性头 OCO 键角比气态时要小,分别为 131.80° 和 130.39° ; 的 $C-COO^-$ 键键长无变化,而 (0.1575 nm) 的略有增长.从第 3 组来看, 和 的 OCO 夹角分别为 133.79° 和 133.81° ,而溶剂化后 与 的分别为 132.21° 和 132.14° , $C-COO^-$ 键键长在溶剂化后变化很小.关于 $C-F$ 键键长,在 \sim 或 \sim 阴离子中,最靠近极性头的一般在 $0.1340 \sim 0.1349\text{ nm}$,极性头至疏水端基的 $C-F$ 键键长逐渐变短,紧邻疏水端基为 0.1320 nm , , 和 疏水端基为 0.1310 nm .而从图 1 可见, 的疏水端基中含有 1 个 $C-H$ (0.1070 nm) 键,使端基的 $C-F$ 键键长为 0.1330 nm ,比其它端基的 $C-F$ 键键长要长.总之,考虑溶剂化的 $C-F$ 键键长一般比气态的减少 0.001 nm .

2.2 电荷分布特征

比较表 1, 2 中表面活性剂极性头和疏水端基净电荷发现,在考虑溶剂化后,极性头 ($-COO^-$) 负净电荷比气态时增大,对 \sim 阴离子而言,极性头 ($-COO^-$) 负净电荷为 $-0.041 \sim -0.090\text{ a. u.}$,其中分叉氟甲基表面活性剂的 Q_{COO^-} 增加得最多;对其疏水端基净电荷而言呈正值增加,其中 环己烷端基增加 0.044 a. u. , 的分叉氟甲基 CF_3 增加得最多,为 0.198 a. u. .并发现 \sim 的极性头净电荷负值大者,极化能负值就大.其原因可能是由于极性头负净电荷值大者,与水溶剂相互作用强,故极化能大.

对第 1 组的 () 和 () 2 个阴离子来说,C 和 O 原子数目相等,只差 2 个 H 原子,但疏水端构型差异很大.从极性头负的净电荷来看, 的大于 的.表明 与水的相互作用强,极化能大(见表 2).从极性头净电荷也可看到,

表 2 溶剂化后的阴离子表面活性剂电子结构数据

Table 2 Data of electronic structure of solvated anionic surfactants						
Anion	E_T / a. u.	E_{pol} / a. u.	μ / D ^a	Q_{COO^-} / a. u.	Q_{ter} / a. u.	$\gamma_{cmc}^{+ [10]}$ / (10 ⁻³ N m ⁻¹)
- 617.5929	- 0.0180	31.67	- 0.792	0.002	36	
- 616.4345	- 0.0330	28.66	- 0.812	0.000	43	
- 1944.3200	- 0.0375	23.65	- 0.770	0.102	26	
- 1944.3422	- 0.0646	24.16	- 0.808	0.299	20	
- 2082.1883	- 0.0326	25.58	- 0.759	0.095	24	
- 2181.0592	- 0.0348	26.40	- 0.761	0.077	15	

^a 1 D = 3.335×10^{-30} C \cdot m.

应该像 那样在水界面紧密排布,而 的疏水端基是环己烷基,它占据的空间比 的 $-\text{CH}_3$ 大许多,因此表面活性剂阴离子间环己烷基与环己烷基相互排斥作用(在界面)比 的 $-\text{CH}_3$ 与 $-\text{CH}_3$ 的作用大很多.分子间相互作用贡献大的原子或原子团占据表面,表面张力 γ_{cmc} 就比较高^[10],故的表面张力比 的大.

2.3 总能量、偶极矩与表面张力

从表2可见,每组中表面活性剂阴离子的偶极矩大者,表面张力小.我们知道,偶极矩是分子正、负电荷重心间的距离与所带电荷的乘积,用来表示分子的极性.偶极矩大,表示分子的极性强,与水的相互作用大,故含溶剂化的分子(离子)的总能量降低多.在各组中,溶剂化后总能量低的表面活性剂阴离子应该比较稳定.较稳定的表面活性剂阴离子间的相互作用比稳定性差的阴离子间的相互作用弱,从而使表面张力减小.表2中各组不同疏水端基的表面活性剂的(含溶剂化能)总能量、偶极矩和表面张力数值的大小,与上述分析是一致的.

References

- 1 Jiang, L. *Colloid Chemistry Conspectus*, Science Press, Beijing, **2002**, p. 127 (in Chinese).
(江龙, 胶体化学概论, 科学出版社, 北京, **2002**, p. 127.)
- 2 Huibers, P. D. T. *Langmuir* **1999**, *15*, 7546.
- 3 Huibers, P. D. T.; Lobanov, V. S.; Katritzky, A. R.; Shan, D. O.; Karelson, M. J. *Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 113.
- 4 Luan, Y.-X.; Xu, G.-Q.; Yuan, S.-L.; Li, X.; Zhang, Z.-Q. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, *210*, 61.
- 5 Wang, Z.-W.; Li, G.-Z.; Zhang, X.-Y.; Li, L. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1548 (in Chinese).
- 6 Luo, M.-D.; Yan, X.-C.; Zhang, G.-Y. *China Surfactant Detergent & Cosmetics* **2002**, *32*(3), 5 (in Chinese).
(罗明道, 颜肖慈, 张高勇, 日用化学工业, **2002**, *32*(3), 5.)
- 7 Yan, X.-C.; Li, X.-F.; Luo, M.-D.; Zhang, G.-Y. *J. Wuhan University (Nat. Sci. Ed.)*, **2002**, *48*, 655.
(颜肖慈, 李学丰, 罗明道, 张高勇, 武汉大学学报(理学版), **2002**, *48*, 655.)
- 8 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E. Jr.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomas, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Agala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Oritizi, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanagakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.6, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- 9 Wong, M.-W.; Frisch, M.-J.; Wiberg, K.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4776.
- 10 Zhu, B.-Y.; Zhao, Z.-G. *Interface Chemistry Basic*, Chemical Industry Press, Beijing, **1996**, p. 79 (in Chinese).
(朱瑛瑶, 赵振国, 界面化学基础, 化学工业出版社, 北京, **1996**, p. 79.)

(A0311101 SHEN, H.; LING, J.)