

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

水-甲醇混合体系的超分子复合作用

郑博 李贺先 王国昌* 刘琨 袁伟 李赫 梁波

(南开大学高分子化学研究所, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 采用芘作为荧光探针研究了全组成范围水-甲醇混合溶剂的复合结构. 结果表明, 芘探针的极性标尺(I_1/I_3)随体系中甲醇摩尔分数(x_m)的增加呈下降趋势, 其下降速度对 x_m 变化范围具有明显依赖性, 而芘荧光相对量子产率的变化曲线在 $x_m=0.18$ 处呈现出一奇异的极大值. 这些结果揭示了在 $0.18 < x_m < 0.75$ 的很大区间, 水(W)与甲醇(M)分子主要形成各种水/醇(W_3M_{1-3})和醇/水(M_6W_{2-4} , M_8W_{1-3})复合物, 并在 $x_m \approx 0.50$ 附近发生“水/醇 \rightarrow 醇/水”复合结构转变, 这一观点为统一目前关于水与甲醇复合结构的两种观点提供了新的依据.

关键词: 水-甲醇; 复合结构; 芘; 荧光探针; 氢键

中图分类号: O642

Supramolecular Complexation in Water-Methanol Mixtures

ZHENG Bo LI He-Xian WANG Guo-Chang* LIU Kun YUAN Wei LI He LIANG Bo

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: The complex structures in the entire composition range of water-methanol mixture were studied by pyrene fluorescence probe. The results showed that the decrease rate of I_1/I_3 , the pyrene scale for solvent polarity, exhibited clear dependence on the mole fraction (x_m) range of methanol in the mixture, while the relative quantum yield of pyrene fluorescence showed a remarkable maximum at $x_m=0.18$. These results revealed that in a wide range of $0.18 < x_m < 0.75$, the molecules of water and methanol mainly formed water/methanol (W/M) complexes (W_3M_{1-3}) and methanol/water (M/W) complexes (M_6W_{2-4} , M_8W_{1-3}), and a transition of “W/M \rightarrow M/W” complexes would occur at $x_m \approx 0.50$. This notion provides a conjuncture to reconcile the two existing formulations about water-methanol complexation.

Key Words: Water-methanol; Complex structure; Pyrene; Fluorescence probe; Hydrogen bond

水是生命存在的基质, 研究水的结构对揭示许多生命现象具有重要意义. 水分子间存在着很强的氢键相互作用, 室温下水多以多元缔合物的形式存在, 只有少量自由的单分子水. 近年来, 水和一些极性溶剂混合体系的结构引起了人们广泛的兴趣. 这些混合体系可依据溶剂的性质分为两种: 一种是溶剂本身无氢键相互作用, 只与水分子产生氢键, 如丙酮、四氢呋喃等; 另一种则是极性溶剂自身分子间存在氢键, 且能与水分子形成氢键, 如醇类化合物等.

相比之下, 后一种混合体系的结构更为复杂, 其复合物结构的研究极富挑战性. 如水-甲醇混合体系, 二者既可形成自缔合结构, 又可通过氢键相互作用形成两组分共参与的复合结构. 近些年人们通过计算机模拟^[1-6]和很多近代实验方法^[7-12]研究了这种混合体系, 为各种缔合/复合结构的存在提供了直接和间接的证据. 目前存在两种代表性的观点: 一是认为水分子可通过氢键自缔合形成大量的五元环结构, 这些水的五元环可进而与甲醇分子形成 W_5M_n 复合结

Received: February 27, 2008; Revised: April 18, 2008; Published on Web: June 5, 2008.

*Corresponding author. Email: gcwang@nankai.edu.cn; Tel: +8622-23507788.

国家自然科学基金(20774053, 50273014, 29928003)及天津市自然科学基金(03380261)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

构, 其中 W 和 M 分别代表水分子和甲醇分子, $n=1-5$, 表示通过氢键与水五元环相连的甲醇分子个数^[10]; 另一观点认为甲醇分子自身会形成六元或八元的链状或环状缔合物, 水分子可通过氢键与甲醇链状自缔合体形成环状复合物(M_6W_{2-4} 、 M_8W_{1-3})^[8]. 以往这些研究, 有些是借助引入高分子探针^[10,13], 间接研究含水混合溶剂的结构. 如 Wu 等^[10]利用 PNIPAM 既可溶于水也可溶于甲醇的性质和光散射技术研究了不同比例水-甲醇混合体系的性质. 有些则是利用现代物理方法直接分析混合溶剂体系的缔合结构. 如 Guo 等^[8]利用 X 射线光谱研究了甲醇/水缔合物的结构, 通过测定混合体系的吸收和发射光谱, 并与理论分析的特定结构光谱对比, 来推测缔合物的结构. 荧光探针技术是近代最有效的物理研究方法之一. 因其具有极高的分辨率和灵敏度, 已广泛应用于研究生命科学、物理化学以及高分子科学等诸多领域中的分子构象、结构形态和动态过程^[14]. 如 Tung^[15]和蒋锡夔^[16]等在应用荧光探针研究各种超分子结构方面, 取得了许多重要进展. 芘分子因其发射光谱呈现特征五重峰, 其中第一峰与第三峰的强度比值 I_1/I_3 与芘分子所处微环境的极性密切相关^[7], 称为溶剂的极性标尺; 而芘单体荧光量子产率的变化可提供有关芘分子溶剂笼结构的信息. 本文在上述对水-甲醇混合体系缔合/复合结构研究的基础上, 采用芘作为荧光探针, 研究了不同比例水-甲醇混合体系分子的缔合/复合作用. 通过对比分析不同比例混合溶剂中芘的光谱性质, 探讨了水-甲醇混合溶剂全组成范围的复合结构形成及其变化规律, 为统一以上两种近代代表性观点提供了新的依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

水, MILLIPORE Milli-Q[®] Element ICP-MS 分析专用超纯水机纯化, 电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 重金属离子 $<1 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 总有机碳 $3 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 甲醇, 分光光度纯度, SIGMA-ALDRICH 公司产品; 丙酮, 分析纯, 天津市试剂六厂产品, 用高锰酸钾处理后蒸馏; 芘, 分析纯, SIGMA-ALDRICH 公司产品, 升华后使用.

SPEX FL212 型荧光光谱系统, 配置 450 W 氙灯, 双光栅激发和发射单色仪, 降温底座, R928 光电倍增管检测器; 乌氏粘度计, 毛细管内径为 0.4–0.5

mm, 粘度计常数为 $0.003564 \text{ mm}^2 \cdot \text{S}^{-2}$.

1.2 芘/水-甲醇溶液的配制及荧光测试

首先称取 0.90 mg 芘, 加入 90 mL 丙酮, 配制芘/丙酮溶液, 超声 5 min, 混匀; 取 0.396 g 配好的芘/丙酮溶液 13 份, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热, 待丙酮挥发干后, 分别加入 5 mL 不同比例的水-甲醇混合溶剂(WM01–WM13), 摇匀(芘浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 按 WM01–WM13 的溶剂组分比配制一组相应的混合溶剂(RJ01–RJ13); WM01–WM13 和 RJ01–RJ13 均超声 15 min, 摇晃均匀, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 放置一天后测试荧光. 测试条件: 单色仪所有狭缝 1.72 nm , Front-Face, S/R 模式, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温; 荧光激发谱的发射波长 $\lambda_{em}=393 \text{ nm}$, 荧光发射谱的激发波长 $\lambda_{ex}=336 \text{ nm}$. 文中荧光光谱数据处理均已扣除相同组溶剂背景信号.

1.3 水-甲醇溶剂和芘/水-甲醇溶液的粘度测试

按 1.2 节的方法, 配制含芘和不含芘两组溶液, 每组 11 个样品, 每个样品 30 mL, 然后分别用乌氏粘度计测定其在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的粘度.

2 结果与讨论

图 1 是不同比例混合溶剂的芘/水-甲醇溶液的荧光激发光谱和发射光谱. 由图可见各激发和发射光谱均为典型的芘单体荧光光谱, 未出现其它谱带, 证明此测试条件下, 荧光光谱没有杂质和芘聚集体的干扰.

芘的单体荧光发射光谱具有典型的特征五重

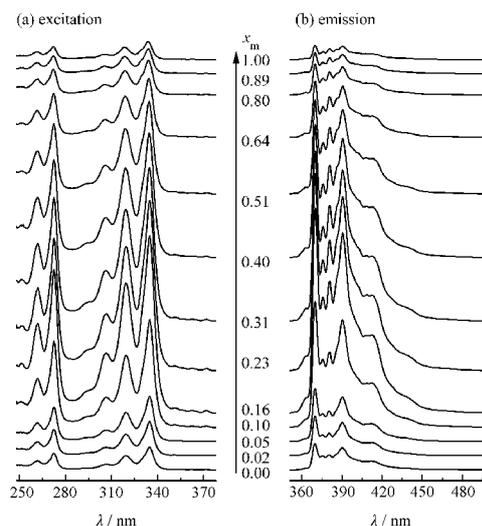


图 1 芘/水-甲醇溶液的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of pyrene in water-methanol mixtures

x_m : mole fraction of methanol in the mixture; (a) excitation spectra with $\lambda_{em}=393 \text{ nm}$; (b) emission spectra with $\lambda_{ex}=336 \text{ nm}$

峰,其第一特征峰(0-0跃迁带)与第三特征峰(0-2跃迁带)强度的比值(I_1/I_3)表征了芘所处微环境极性的变化^[17],而发射谱的积分面积(A)则代表了每一样品的相对荧光量子产率.图2给出了 I_1/I_3 和 A 与混合溶剂中甲醇摩尔分数(x_m)的关系.

芘在纯水和纯甲醇中的 I_1/I_3 分别为1.74和1.31,这些数值与文献略有偏差,这是由荧光仪不同所致.如图2所示,随着体系中甲醇摩尔分数 x_m 的增加, I_1/I_3 逐渐下降,但并不呈现理想混合体系的线性变化.当 $x_m < 0.05$ 时,混合溶剂极性几乎不变.计算机模拟表明,水分子自缔合结构可形成溶剂笼空腔结构,空腔尺度约为0.7 nm.极性不变的原因是由于该空腔内具有非极性,少量尺寸合适的有机小分子首先选择进入空腔,形成包合物结构^[18].在此,甲醇分子可进入空腔之中,芘则由于其分子直径(约0.8 nm)较空腔尺寸稍大,不能进入空腔中,而是由自由水分子和水五元环等形成的“冰山结构”包围,而处在包合物空腔中的甲醇几乎对芘分子的微环境极性没有影响.在 $0.05 < x_m < 0.18$ 区间,极性曲线急剧下降.可能有三方面原因:其一,Wu等^[10]的研究表明,在水-甲醇混合溶剂中,当 $x_m < 0.17$ 时,尚存在一定自由水,通常以单分子或小聚集体存在,说明在此范围内,随着甲醇含量的增加,体系中自由水含量急剧减少;另一方面,体系中水的自缔合结构向甲醇分子与水分子的复合结构转变,形成水五(或六)元环与一个甲醇分子结合的 W_5M_1 复合结构,这种复合物在芘分子周围取向、组装,因其侧向间有较强的相互作用(氢键或是变形氢键),故由 W_5M_1 对芘形成

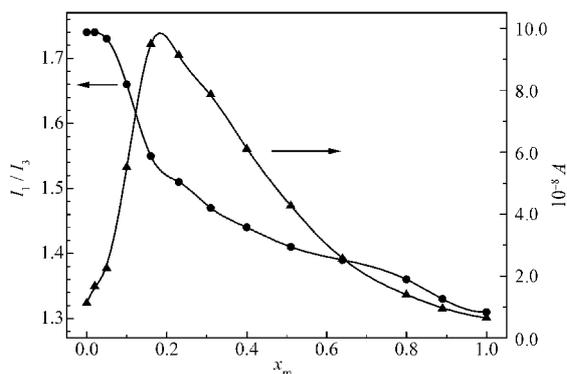


图2 芘/水-甲醇溶液的荧光发射光谱的 I_1/I_3 和积分面积(A)与甲醇浓度的关系

Fig.2 Plots of emission intensity ratio of the first to third peaks (I_1/I_3) and the relative fluorescence quantum yield (A) as functions of mole fraction of methanol in water-methanol mixture

The lines are fitting curves using cubic spline interpolation^[19,20].

的溶剂笼类似于胶束的坚固致密的结构,因此芘分子的 I_1/I_3 快速下降;第三,水分子自缔合的网络结构开始瓦解,甲醇包合物结构解体,空腔中甲醇分子被释放.在 $0.18 < x_m < 0.50$ 区间,随着体系中甲醇分子摩尔分数增加, I_1/I_3 持续下降,但速度明显减慢,表明甲醇和水形成的 W_5M_n 复合结构由 W_5M_1 向 W_5M_5 转变,其结构中含甲醇分子的个数增加会影响该复合结构的侧向相互作用,但对芘分子极性环境影响较小.在 $0.5 < x_m < 0.75$ 区间,曲线下降更为平缓,表明甲醇含量继续增加,并非主要以自由分子存在,否则芘分子应选择性地被自由甲醇分子溶剂化,使 I_1/I_3 值快速趋近纯甲醇中的极性. Guo等^[8]的研究发现,在 $x_m=0.5, 0.7$ 时,混合溶剂体系存在着由六元(或八元)甲醇分子自缔合链与水分子作用形成的环状复合结构,这种复合结构将水分子包围在其中.在此区间,水和甲醇复合结构由水/醇复合物(W_5M_{1-5})向醇/水复合物(M_6W_{2-4} 和 M_8W_{1-3})转变,而体系中的芘则优先被自由的甲醇分子与醇水复合物溶剂化^[11].醇/水复合物的结构特点是甲醇分子链与水分子形成氢键且将水分子包围在其中,因此复合结构中水分子个数的变化对芘分子所处微环境极性影响很小.当 $x_m > 0.75$ 时,随着 x_m 的增大,极性曲线下降速率相对变快,反映了体系中自由甲醇增加,芘分子周围的甲醇增多, I_1/I_3 迅速降低.综上所述,芘的极性变化曲线间接地揭示了不同比例混合溶剂体系中各种主要缔合/复合结构组分的变化和相互转变的规律.

由图2中的荧光强度积分面积曲线显见,芘在纯水中的量子产率略大于纯甲醇中的,而在其混合溶剂中的量子产率与纯水和纯甲醇中的相比显著增大,特别是在 $x_m=0.18$ 处出现极大点,其 A 值高出纯水和甲醇的十几倍.荧光量子产率为 $\Phi = K_R / (K_R + K_{NR} + K_q \cdot [Q])$,式中 K_R 、 K_{NR} 、 K_q 、 $[Q]$ 分别表示辐射去活速率常数、非辐射去活速率常数、双分子猝灭常数和猝灭剂的浓度.一般情况下,芘的 K_R 和 K_{NR} 值受溶剂极性影响较小,如芘在环己烷和乙醇中的荧光量子效率($q = K_R / (K_R + K_{NR})$)皆为0.65.因此,在 $x_m=0.18$ 处出现 A 的极大值应该是 O_2 的动态猝灭,即上式中的 $K_q \cdot [Q]$ 起主要作用.对于扩散控制的猝灭过程, K_q 可用Smoluchowsti方程来描述: $K_q = 4\pi NRD / 1000$, N 是阿佛加德罗常数, R 是两分子半径之和, D 是两分子扩散系数之和.由Stokes-Einstein方程 $D_i = k_B T / 6\pi\eta R$ 可知,分子扩散系数 D_i 与溶剂粘度 η 成反比.由图3可知,粘度曲线在 $x_m=0.25$ 处也呈现一极大

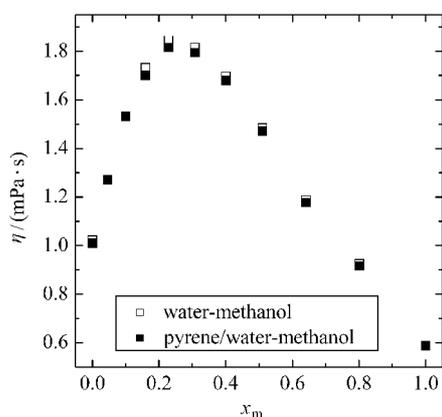


图3 水-甲醇混合溶剂及芘/水-甲醇溶液的粘度与甲醇浓度关系

Fig.3 Plots of viscosities of water-methanol mixtures and pyrene/water-methanol solutions as functions of mole fraction of methanol in water-methanol mixture

值,但与荧光强度极大值的位置并不重合,这说明除了粘度以外,还有其它重要因素影响着重光量子产率.如图2的极性曲线所示,当 $x_m=0.18$ 时,甲醇与水分子数之比接近于1:5,此时水和甲醇主要形成大量的 W_5M_1 复合结构,这种结构单元能组装形成坚固致密的类胶束结构溶剂笼,从而可屏蔽 O_2 对芘的荧光猝灭,使得芘的荧光增强,量子产率增加.而当甲醇含量继续增大时,水与甲醇形成的复合物相继向 W_5M_{2-5} 的组成结构转变,从而使形成的芘分子溶剂笼的侧向氢键作用减弱,对 O_2 扩散的屏蔽作用降低.荧光量子产率和体系粘度的极值点不重合,主要是影响二者的因素不同,后者的大小主要依赖于混合溶剂中各种运动单元的尺寸及相互作用.

3 结论

采用芘探针的极性标尺和荧光量子产率研究了水-甲醇混合体系全组成范围内的微观结构和分子间相互作用.结果表明,在低甲醇含量的 $x_m < 0.05$ 区间,甲醇分子主要插入水的网络空腔中形成包合物;当 $x_m > 0.05$ 时,空腔包合作用趋于饱和,甲醇分子开始与水五元环形成 W_5M_{1-5} 水/醇复合物;特别地,在 $x_m \approx 0.50$ 附近,水/醇复合物达到饱和结构 W_5M_5 , x_m 继续增大导致甲醇分子的自缔合,并进而与水分子形成 M_6W_{2-4} 和 M_8W_{1-3} 醇/水复合物.因此,在 $0.18 < x_m < 0.75$ 的很大区间,水与甲醇分子主要形成各种自

缔合/复合结构,很少以自由分子存在,芘分子主要优先被复合物溶剂化,形成类胶束结构.本文所揭示的在 $x_m \approx 0.50$ 附近的“水/醇 \rightarrow 醇/水”复合结构转变,为统一目前关于水与甲醇复合结构的两种观点提供了新的依据.

References

- Ruckenstein, E.; Shulgin, I. L.; Tilson, J. L. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*: 807
- Errington, J. R.; DeBenedetti, P. G.; Torquato, S. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*: 215503
- Tanaka, H.; Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*: 2626
- Gonzalez, L.; Mo, O.; Yanez, M. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*: 139
- Jorgensen, W. L.; Gao, J.; Iosue, J. L.; Benoit, D. M.; Clay, D. C. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *301*: 275
- Wu, X. W.; Teng, T.; Li, Y. G.; Lu, J. F. *Acta -Chim. Sin.*, **1992**, *50*: 543 [吴雄武, 滕 藤, 李以圭, 陆九芳. 化学学报, **1992**, *50*: 543]
- Buck, U.; Huisken, F. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*: 3863
- Guo, J. H.; Luo, Y.; Augustsson, A.; Kashtanov, S.; Rubensson, J. E.; Shuh, D. K.; Agren, H.; Nordgren, J. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*: 157401
- Crooks, J.; Stace, A. J.; Whitaker, B. J. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*: 3554
- Zhang, G.; Wu, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*: 1376
- Guillaume, Y. C.; Guinard, C. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*: 608
- Yuan, B.; Dou, X. M. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2004**, *24*: 1319 [袁 波, 窦晓鸣. 光谱学与光谱分析, **2004**, *24*: 1319]
- Mukae, K.; Sakurai, M.; Sawamura, S.; Makino, K.; Kim, S. W.; Ueda, I.; Shirahama, K. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*: 737
- Lakowicz J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer Press, 2006
- Tung, C. H.; Xu, C. B. In: *Photochemistry and photophysics*. Rabek, J. F. Ed. Boca Raton: CRC Press, 1991: 177-220
- Jiang X. K.; Zhang J. T. *Aggregation and self-coiling of organic molecules*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1996 [蒋锡夔, 张劲涛. 有机分子的簇集和自卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1996]
- Dong, D. C.; Winnik, M. A. *Can. J. Chem.*, **1984**, *62*: 2560
- Manakov, A. Y.; Goryainov, S. V.; Kurnosov, A. V.; Likhacheva, A. Y.; Dyadin, Y. A.; Larionov, E. G. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*: 7861
- Andoh, Y.; Yasuoka, K. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 23264
- Halang, W. A.; Langlais, R.; Kugler, E. *Anal. Chem.*, **1978**, *50*: 1829