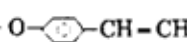
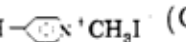


SDS 对 C₁₀OMI 分子有序组合体及其吸收光谱的影响

于网林 赵国玺

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

关键词: 分子有序组合体, 囊泡, 表面活性剂, 吸收光谱

分子有序组合体的功能性在很大程度上取决于两亲分子聚集的形式. 含有生色基团的两亲分子, 其电子吸收光谱会随分子有序化排列方式的不同而发生显著变化, 这已为很多实验所证实^[1-4], 并应用激子态理论^[5]进行了定性和半定量的说明. 这种与分子有序化排列相关的电子光谱变化也成为人们实现分子的功能化和模拟某些生命现象的重要途径. 正、负离子表面活性剂的混合会对表面活性剂的表面活性及其它的表面性质产生重要的影响^[6], 并可能改变分子有序组合体的形式^[7]. 可以预见, 与分子有序化排列相关的两亲分子的电子光谱, 也会由于带相反电荷表面活性剂的加入而发生明显的变化, 但至今尚未见有关这方面研究工作的报导. 本文将报导十二烷基硫酸钠 (SDS) 对 C₁₀H₂₁-O--CH=CH--N⁺CH₃₃ (C₁₀OMI) 在水分散体系中分子有序组合体形态及其吸收光谱的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

C₁₀OMI 为自合成产品, 黄色晶体, m.p. 232-235 °C, 元素分析结果: C 59.72 % (60.12 %), N 2.68 % (2.92 %), H 7.14 % (7.15 %)(括号中为理论值).

SDS 为本实验室合成, 在正丁醇、乙醇中各重结晶两次. 水为去离子水中加入 KMnO₄, 24 小时后重蒸使用.

1.2 实验方法

一定量的 C₁₀OMI 分散于水中, 90-95 °C 水浴中加热 10 分钟, 自然冷却至室温制得样品. 加入 HCl 溶液调节 pH. 用微量进样器加入一定浓度的 SDS 溶液, 每 5 mL 样品中加入 SDS 溶液总量不大于 50 μL, 对 C₁₀OMI 浓度的影响可忽略不计. 吸收光谱用 Shimadzu UV-250 紫外分光光度计测得. 样品经 4 % 醋酸铀酰水溶液负染色制样后^[8], 用 JEOL JEM-100CX 透射电子显微镜观察有序组合体的形态.

2 结果与讨论

图 1 中的 a, b 分别为在中性 (pH=6.5) 和 pH=1.2 时, C₁₀OMI 浓度 $c=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的分散体系中所观察到的分子有序组合体的电镜照片, 其结构分别为柔性长棒和单室囊泡. 图 1c

1995-04-22 收到初稿, 1995-08-05 收到修改稿. 联系人: 赵国玺.

是在中性, $c=6.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 SDS 的量 α (SDS 与 C_{10}OMI 的摩尔比) = 0.7 的体系中所观察到的有序组合体的电镜照片, 其结构也是囊泡。

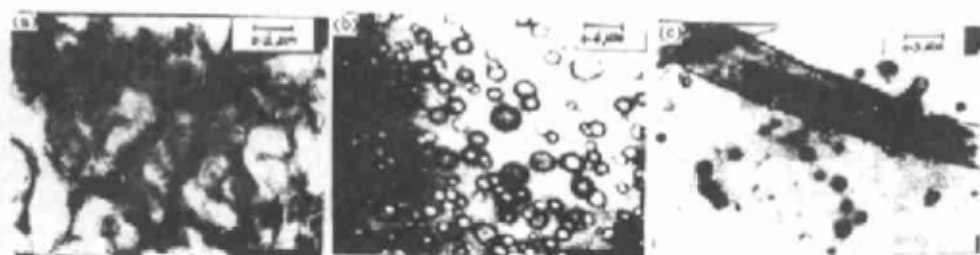


图 1 有序组合体的电镜照片

Fig.1 EM Images of the organized assemblies

(a) $c=6.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.5;

(b) $c=5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=1.2;

(c) $c=6.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=6.5, adding $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ ($\alpha=0.7$)

图 2 是在中性 C_{10}OMI 分散体系中逐渐加入 SDS 时所测得的吸收光谱. 未加 SDS 时, 最大吸收峰 λ_{max} 位于 370 nm, 少量 SDS 加入后最大吸收峰变宽并开始蓝移. 至 SDS 加量达 $\alpha=16.0$ 时, λ_{max} 蓝移至 352 nm, 以后直至 $\alpha=63.9$, λ_{max} 不再变化. 当 α 达 127.8 时, λ_{max} 又开始红移, 最终达 380 nm, 这相对于未加 SDS 时有明显红移.

图 3 是在 pH=1.1 的 C_{10}OMI 分散体系中逐渐加入 SDS 时的吸收光谱, 其变化规律与图 2 中所示不尽相同. 未加入 SDS 时, λ_{max} 位于 345 nm, 与中性条件下未加 SDS 时的吸收曲线相比较有明显蓝移. 这可归因于 HCl 的加入使 C_{10}OMI 分子在有序组合体中的排列更为紧密, 促进 H-聚集体的形成, 同时导致有序组合体形态的变化^[9]. 少量 SDS 加入引起 λ_{max} 的进一步蓝移, 如 $\alpha=0.5$ 时, $\lambda_{\text{max}}=335 \text{ nm}$. 但很快 ($\alpha=0.83$ 时) λ_{max} 就又有红移趋势. 继续加入 SDS 原吸收峰消失, 而在 350–410 nm 间出现一宽的吸收带. 大量 SDS ($\alpha > 29.6$) 加入后, 最大吸收峰又在 380 nm 出现, 并且随着 $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ 的进一步加入此峰位不再变化. 这时的最大吸收峰与在中性体系中加入大量 SDS 后所得到的 λ_{max} 相同, 但使 λ_{max} 移至 380 nm 所需 SDS 的量要小得多. 在 pH=1.1 的体系中, $\alpha=29.6$ 时, λ_{max} 已移至 380 nm, 而在中性体系中相应的 α 需 191.7.

以上结果表明, SDS 对 C_{10}OMI 所形成的不同有序组合体的作用不完全相同. 中性条件下, 柔性长棒状的有序组合体由结构较为疏松的 C_{10}OMI 双分子膜所构成^[9], 而囊泡则是典型的以双分子层为基本结构的分子有序组合体. SDS 加入后会由于静电作用吸附于 C_{10}OMI 双分子层上, 使双分子层的排列更为紧密. 但被吸附的 SDS 有两种可能的存在形式: SDS 的疏水链插入到 C_{10}OMI 双分子层中, 或者 SDS 的疏水链以一定的方式游离于 C_{10}OMI 的双分子层之外. 这两种情况所引起的 C_{10}OMI 吸收光谱的变化应该是不同的. 前者, SDS 的疏水链会阻隔 C_{10}OMI 生色基团间的相互作用, 使聚集作用对激子态能级的影响减弱, 甚至消失, 从而使其吸收光谱趋向于单体时的特征^[2]; 反之, 若 SDS 的疏水链不插入 C_{10}OMI 的双分子层中, 静电作用使 C_{10}OMI 中生色基的排列更为紧密, 导致聚集作用对激子态能级的影响更严重.

图 2 中的吸收谱图表明, 少量 SDS 的加入就使 λ_{\max} 明显蓝移, 这种蓝移一般认为是形成了 H-聚集体^[3]. 这说明 SDS 的疏水链基本上未插入 C_{10} OMI 的双分子层. SDS 疏水链简单地游离于 C_{10} OMI 的双分子层外显然不利于有序组合体的稳定, 但这时并未观察到沉淀或浑浊. 最可能的情况是 SDS 的加入导致多层结构的形成, 并改变有序组合体的形态. 图 1c 是在 $c=6.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的中性体系中加入 $\alpha=0.7$ 的 SDS 后, 所观察到的体系中的分子有序组合体, 有相当量的囊泡存在, 而且囊泡的“室壁”厚度可高达 140–250 Å, 这远非一个双分子层所能达到.

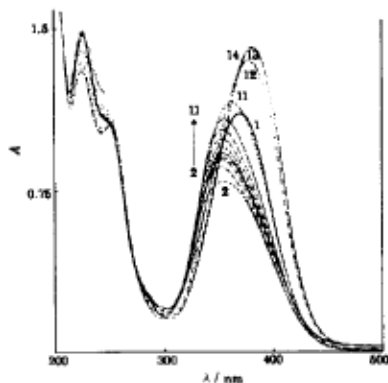


图 2 C_{10} OMI 体系中加入不同量 $C_{12}SO_4Na$ 后的吸收光谱

Fig.2 Absorbance spectra of organized assemblies of C_{10} OMI ($c=6.26 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.5$) with different α ($[C_{12}SO_4Na]/[C_{10}OMI]$) $\alpha=0(1), 0.32(2), 0.64(3), 0.96(4), 1.60(5), 3.19(6), 6.39(7), 15.97(8), 31.95(9), 63.89(10), 127.80(11), 191.7(12), 255.6(13), 319.5(14), \text{pH}=6.5$

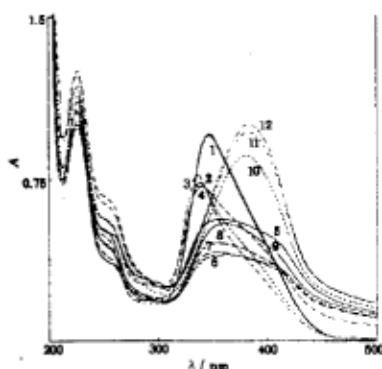


图 3 C_{10} OMI 体系中加入不同量 $C_{12}SO_4Na$ 后的吸收光谱

Fig.3 Absorbance spectra of organized assemblies of C_{10} OMI ($c=6.17 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=1.1$) with different α ($[C_{12}SO_4Na]/[C_{10}OMI]$) $\alpha=0(1), 0.13(2), 0.50(3), 0.83(4), 1.16(5), 1.49(6), 3.14(7), 6.45(8), 13.06(9), 29.60(10), 62.68(11), 95.76(12), \text{pH}=1.1$

λ_{\max} 开始发生明显红移时 (图 2 中曲线 11) SDS 的加量 $\alpha=127.8$, 相当于体系中 SDS 的实际浓度为 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 这恰好与该温度时 SDS CMC 接近^[10]. 所以大量 SDS 加入后 C_{10} OMI 吸收光谱的红移是由 SDS 胶团对 C_{10} OMI 的加溶所致, 当 C_{10} OMI 被 SDS 充分加溶后, C_{10} OMI 上的生色基团被充分隔离, 因此进一步加入 SDS 对吸收光谱不会再产生明显影响. 另外, 对 SDS 加量达 $\alpha=150$ 的体系进行电镜观察, 没有发现有序组合体.

在 $\text{pH}=1.1$ 的酸性条件下, SDS 加入后也会被 C_{10} OMI 囊泡的双分子层吸附, 这使 C_{10} OMI 的双分子层排列更为紧密, 造成 λ_{\max} 进一步蓝移. 但 SDS 的加量 $\alpha > 0.83$ 后, 体系由透明变为浑浊, 同时原特征吸收峰消失, 代之为宽吸收带. 这显然是由于 SDS 的吸附使 C_{10} OMI 囊泡表面的静电斥力下降, 同时表面呈疏水化, 囊泡的稳定性降低, 导致囊泡间的聚集. 当 SDS 的加量达 $\alpha=29.6$ 时 λ_{\max} 又出现于 380 nm 处, 与中性条件下大量 SDS 加入后所得吸收谱图特征一致, 我们认为这同样是由于 SDS 胶团对 C_{10} OMI 加溶所致. $\text{pH}=1.1$ 的溶液环境相当于有近 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1-1 型电解质存在, 电解质的存在会使 SDS 的 CMC 显著降低^[10,11]. 例

如, 29 °C时 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 的存在使 $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ 的 CMC 降至无盐时的 $1/8^{[11]}$. 所以在 $\text{pH}=1.1$ 的体系中, C_{10}OMI 开始被加溶时 SDS 的浓度 (小于 $1.83\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 远小于中性体系所需 SDS 浓度 ($\sim 8.0\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

综上所述, 少量 SDS 加入后, 其疏水链并不进入 C_{10}OMI 的双分子层. 中性条件下它使长棒状的 C_{10}OMI 分子有序组合体转变为囊泡, 使 C_{10}OMI 分子间排列更为紧密, 导致 H-聚集形成; 酸性条件下它使 C_{10}OMI 囊泡稳定性降低, 导致囊泡间的聚集. 伴随着 SDS 胶团的形成, C_{10}OMI 皆被加溶.

参 考 文 献

- 1 Shimomura M, Kunitake T. *Chem. Lett.*, **1981**: 1001
- 2 Shimomura M, Ando R, Kunitake T. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, **87**:1134
- 3 吴立新, 田永懿, 梁映秋. 高等学校化学学报, **1992**, **8**:304
- 4 李文杰, 张宝文, 曹 怡. 科学通报, **1994**, **39**:1292
- 5 Kasha M. *Spectroscopy of the Excited State*, ed. B. D. Bartolo, New York: Plenum Press, 1976
- 6 赵国玺. 表面活性剂物理化学, 北京: 北京大学出版社, 1991
- 7 Safran S A, Pincus P, Andelman D. *Science.*, **1990**, **38**:409
- 8 Kunitake T, Okahata Y, Shimomura M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**:5401
- 9 于阿林. 北京大学博士研究生学位论文, 1995
- 10 Phillips J N. *Trans. Faraday Soc.*, **1955**, **51**:561
- 11 Matuura R, Kimizuka A, Yatsunami K. *Bull. Chem. Soc., Japan*, **1959**, **32**:646

Effect of SDS on the Organized Assemblies and their Absorption Spectra of C_{10}OMI

Yu Wanglin Zhao Guoxi

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The morphology of the organized assemblies of $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (C_{10}OMI) in aqueous dispersions is long rod-like or vesicular. In neutral dispersions, addition of sodium dodecylsulfate ($\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$) induces the transition from long rods to vesicles, and hence the closer packing of C_{10}OMI , forming the "H-aggregate" with a blue-shift of absorption spectrum. Under acidic conditions, $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ makes the vesicles of C_{10}OMI to aggregate. It is suggested that the hydrophobic chain of $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ does not penetrate into the bilayers of C_{10}OMI at low concentration. When the concentration of $\text{C}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ reaches its CMC, C_{10}OMI will be solubilized both in neutral and in acidic dispersions, so that the monomer absorption appears.

Keywords: Organized molecular assemblies, Vesicle, Surfactant, Absorption Spectrum