

自发射荧光猝灭测定 Gemini 阴离子表面活性剂胶团聚集数

刘金彦, 赵剑曦*, 杨连枝

福州大学化学化工学院应用化学系, 福建 福州 350002

摘要 Gemini 表面活性剂 C11pPHCNa 分子联接链上的对苯氧基在激发下自发射荧光。当浓度超过 $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 激发光谱谱带的拓扑结构发生一系列变化, 导致不同于对应的吸收光谱。由于联接链上的对苯氧基明显猝灭了外加探针芘发射的荧光, 所以不能用传统的方法测定这类胶团的聚集数。文章利用甲基紫精(MV²⁺)可有效猝灭 C11pPHCNa 分子自发射荧光的原理, 建立了测定这类胶团平均聚集数的方法。由该方法获得 C11pPHCNa 胶团平均聚集数为 20.6; 在溶液体相摩尔比为 3:7 的 C11pPHCNa/C₁₂-S₂-E₁-C₁₂·2Br 体系中, 混合胶团的平均聚集数为 11.8。

主题词 自发射荧光猝灭; 胶团聚集数

中图分类号: O648.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)04-0682-04

引言

表面活性剂在水溶液中的浓度超过某一临界值时会自发聚集成分子有序聚集体, 称为胶团。胶团聚集数(N)是其重要的结构参数之一。测定 N 的常用方法有光散射、荧光猝灭、X 射线散射和凝胶过滤等。与其他方法相比, 荧光猝灭法具有很多优点, 例如不受表面活性剂浓度以及添加剂存在与否的限制, 粒子间的相互作用可以忽略等, 因而被广泛应用^[1, 2]。芘(Py)具有独特的荧光特性, 可以增溶在胶团栅栏层中, 是常用的荧光探针^[2]。与其配对的猝灭剂常用烷基吡啶盐^[3, 4]或二苯酮(DPK)^[5]。此外, Ru(bpy)₃²⁺ 和 9-甲基蒽也是重要的荧光探针/猝灭剂^[1, 6]。在这些例子中, 探针的荧光猝灭特性是检测 N 的依据。某些表面活性剂分子本身带有荧光生色基团, 例如十二烷基苯磺酸钠(SDBS)。虽然这些生色基团的荧光发射峰并不掩盖外加探针的荧光发射谱, 但是由于表面活性剂分子自身的生色基团和探针均处于胶团中, 很容易猝灭后者的荧光, 导致方法失效或灵敏度降低。毕初初^[7]发现甲基紫精(MV²⁺)能有效猝灭十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的荧光, 利用这一特性在不外加荧光探针情况下测定了 SDBS 胶团的 N , 该值与光散射法测定的数值能很好地吻合。

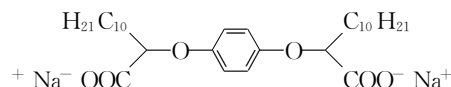
当前, 具有新颖分子结构的 Gemini 表面活性剂受到广泛关注, 这些表面活性剂不仅具有相当高的表面活性, 而且可望利用分子结构的变化来调控聚集过程的弱相互作用

力^[8-10]。所谓的 Gemini 表面活性剂是将两个单头基单烷烃链表面活性剂的头基处通过联接链(Spacer)将其键合在一起, 其中带有芳香环联接链构成的 Geminis 是重要的一类化合物。当试图以 Py 作为荧光探针测定 N 时, 由于 Py 与联接链的苯环同处于胶团的栅栏层中, 上述的猝灭现象更加明显。这种情况下探索通过添加剂猝灭带有生色基团的 Gemini 表面活性剂来测定 N 的方法具有重要意义。本文在合成对苯氧基联接链的羧酸盐 Gemini 表面活性剂基础上^[11], 研究不外加荧光探针, 以 MV²⁺ 猝灭自发射荧光测定 N 的方法。

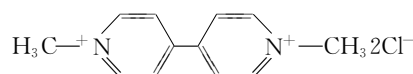
1 实验部分

1.1 试剂

羧酸盐 Gemini 表面活性剂 C11pPHCNa 由本实验室合成^[11], 分子结构式如下



为了抑制羧酸根的水解, 本实验在 pH 12 水溶液中进行。甲基紫精(MV²⁺, Fluka), 使用前未进行进一步纯化, 分子结构式如下



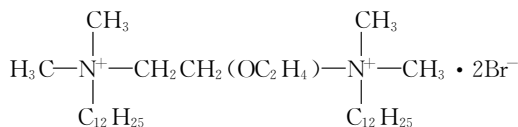
季铵盐 Gemini 表面活性剂 C₁₂-2-E₁-C₁₂·2Br 由本实验室合成^[12], 分子结构式如下

收稿日期: 2004-12-28, 修订日期: 2005-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(20173010)和福建省自然科学基金(E0210009 和 E0110012)资助项目

作者简介: 刘金彦, 女, 1974 年生, 福州大学化学化工学院在读博士研究生

* 通讯联系人



芘(Py, Fluka), 在乙醇中重结晶3次。十六烷基氯化吡啶(CPC, 上海试剂一厂), 在丙酮-乙醇混合溶液中重结晶5次。实验用水为石英双蒸亚沸水。

1.2 仪器

荧光光谱仪 Edinburgh FL/FS920 TCSPC(英国 Edinburgh), 检测器为光电倍增管, 稳态光源为 Xe 灯, 瞬态光源为氩气纳秒闪光灯。激发和发射的狭缝宽度(带通)分别为 1.8 和 0.9 nm。紫外可见光谱仪 PE Lambda900 UV/Vis/NIR, 扫描范围为 200~800 nm。采用 1 cm 的石英比色池。实验温度为 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 C11pPHCNa 对芘探针的猝灭

图 1(a) 曲线 1 为 Py 探针 ($c_{\text{Py}} = 6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12} \cdot 2\text{Br}$ 水溶液中的荧光衰减曲线 ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 372 \text{ nm}$), 可见表面活性剂并没有猝灭 Py 的荧光。添加了 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CPC 后, 荧光曲线出现猝灭(曲线 2)。但对同浓度的 C11pPHCNa 水溶液, 在不添加 CPC 的情况下 Py 的荧光也出现了明显的猝灭(曲线 3)。图 1(b) 为 Py 的稳态荧光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$), 在 C11pPHCNa 溶液中的 Py 荧光强度甚至比添加 CPC 到 $\text{C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12} \cdot 2\text{Br}$ 时下降得更为剧烈。由此可见尽管通常可利用 Py 的荧光猝灭技术获得胶团聚集数 N , 但使用到这类自身带有生色基团的表面活性剂体系中则难以实现。

2.2 C11pPHCNa 水溶液(pH 12)的荧光光谱

图 2 为不同浓度时 C11pPHCNa 的荧光激发谱 ($\lambda_{\text{em}} = 325 \text{ nm}$) 和发射谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$)。当 $c < 0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光激发谱在 $\lambda = 250 \sim 320 \text{ nm}$ 范围内呈现单峰, $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ 。与紫外吸收光谱(图 3) 比较, 二者基本一致, 这与光谱原理吻合。然而, 当 $c > 0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 激发光谱发生了分裂, 两个分裂峰距离随着浓度的增加而增大。吴瑾光等^[13]通过对模型体系的数学分析以及对实际荧光分子体系的实验研究, 指出当采用传统测量方式测试溶液中荧光物质的激发光谱时, 在样品浓度低于某一上限, 激发光谱与吸收光谱具有相同的拓扑结构, 但是随着浓度升高, 激发光谱谱带的拓扑结构会发生一系列突变, 导致荧光样品的激发光谱完全不同于吸收光谱。鉴于这种情况, 本文选择 295 nm 作为以下通过荧光发射谱强度猝灭规律测定胶团聚集数的激发波长。

从荧光发射光谱可见, 当 $c > 0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光强度随浓度增大而减小, 发生了荧光自猝灭现象。此时的表面活性剂浓度已远超过 $\text{cmc} (= 0.093 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, 在胶团结构中那些联接链上的苯环均处于栅栏层附近。换句话说, 它们彼此相互靠拢, 这使得荧光发射确实可能被相邻的基团部分猝灭。

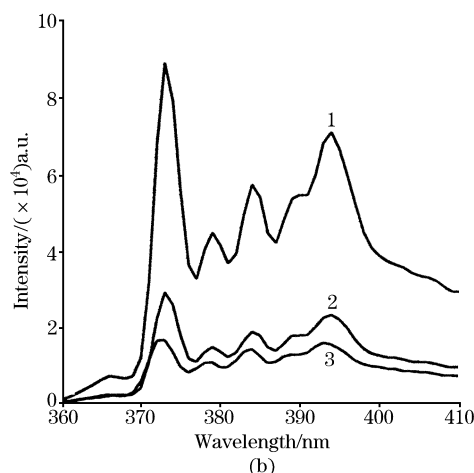
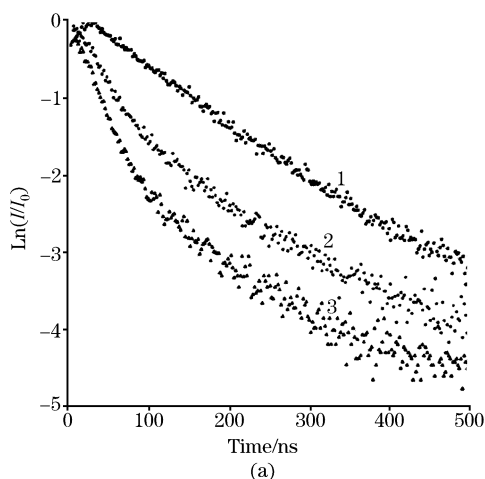


Fig. 1 Comparison of the fluorescence time-resolved emission spectra (a) and steady-state emission spectra (b) of Py in the micellar solutions of different surfactants

Curve 1: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12} \cdot 2\text{Br}$ and without quencher;

Curve 2: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12} \cdot 2\text{Br}$ and $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CPC;

Curve 3: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ C11pPHCNa and without quencher.

The concentration of Py in all cases is $6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

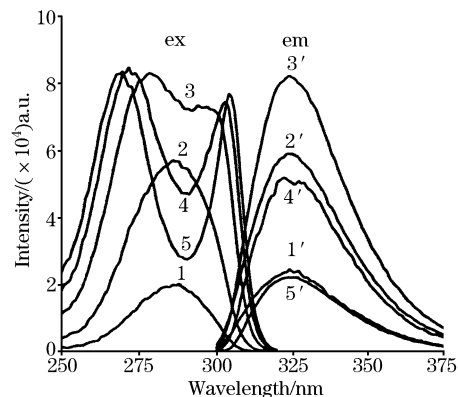


Fig. 2 Excitation and emission spectra of C11pPHCNa aqueous solutions (pH 12) with different concentrations

(1, 1'): 0.094; (2, 2'): 0.24; (3, 3'): 0.67;

(4, 4'): 1.16; (5, 5'): $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively

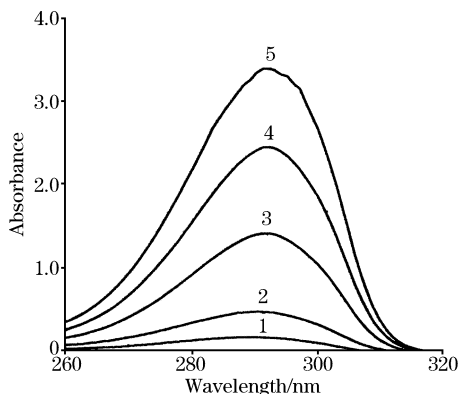


Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of C11pPHCNa aqueous solution (pH 12) at different concentrations

(1): 0.094; (2): 0.24; (3): 0.67;
(4): 1.16; (5): 2.00 mmol · L⁻¹, respectively

2.3 自发射荧光猝灭测定单组分胶团聚集数

Turro 等^[6]在发展测定胶团聚集数的稳态荧光猝灭技术时,假设(1)外加荧光探针和猝灭剂被完全增溶在胶团中,它们与胶团的结合时间远长于探针本身的荧光寿命;(2)胶团中荧光探针的猝灭时间远快于它的发射寿命;(3)探针和猝灭剂在胶团中服从 Poisson 分布;(4)胶团尺寸是单分散的。由此得到荧光强度(I)与猝灭剂浓度(c_Q)以及胶团浓度(c_M)之间的关系为

$$I = I_0 \exp(-c_Q/c_M) \quad (1)$$

式中 I_0 为不含猝灭剂时的荧光强度。由于 $c_M = (c - cmc)/N$, (1)式可转变成

$$\ln(I_0/I) = \frac{Nc_Q}{c - cmc} \quad (2)$$

结合自发射荧光猝灭方法,当选择合适的猝灭剂浓度,使它们在胶团中同样服从 Poisson 分布,上述的条件应能满足,这就是自发射荧光猝灭测定胶团聚集数方法的理论依据。毕只初^[7]发现甲基紫精(MV²⁺)能有效猝灭十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的荧光。由于相反电性的吸引, MV²⁺ 被增溶在 C11pPHCNa 胶团的栅栏层中,而联接链中的生色基团也位于栅栏层,显然同样可有效猝灭后者的荧光。当 C11pPHCNa 固定在 cmc 以上的某一浓度时, Gemini 分子具有确定的荧光强度,在此基础上添加 MV²⁺ 猝灭其自身发射的荧光,利用(2)式进而求得胶团的平均聚集数。图 4 给出在

2 mmol · L⁻¹ 的 C11pPHCNa 水溶液中 $\ln(I_0/I)$ 随 c_Q 的变化,确实具有良好的线性关系,由此得到 $N=20.6$ 。考虑到 C11pPHCNa 分子含 2 根烷烃链,因而此时的胶团平均约由 41 根烷烃链组成。 Gemini 表面活性剂分子间相互作用很强,容易聚集成较小的胶团,这不仅使其 cmc 值很低,而且初始生成的胶团具有较小的聚集数^[14, 15]。事实上,这些胶团在结构上可能是不完整的,这造成 N 值随 c 增大而增大^[14, 16]。由此可见本文得到的 N 值合理。

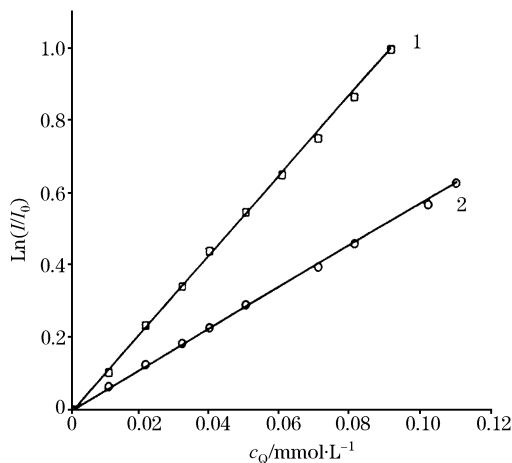


Fig. 4 Semilogarithmic plot of the I_0/I ratio as a function of the concentration of quencher MV²⁺ (c_Q). 1, C11pPHCNa aqueous solution at 2 mmol · L⁻¹ and 2, C11pPHCNa/C₁₂-2-E₁-C₁₂ · 2Br mixed aqueous solution with total concentration of 2 mmol · L⁻¹ and C11pPHCNa mole fraction of 0.3

2.4 自发射荧光猝灭测定混合组分胶团聚集数

二元表面活性剂复配生成了混合胶团。将(2)式中的表面活性剂浓度换成混合体系的体相总浓度,可由稳态荧光猝灭技术获得混合胶团的总聚集数 N_T ,

$$\ln(I_0/I) = \frac{N_T c_Q}{c_T - cmc_T} \quad (3)$$

图 4(2)给出溶液体相摩尔比为 3 : 7 的 C11pPHCNa/C₁₂-2-E₁-C₁₂ · 2Br 混合水溶液($c_T=2$ mmol · L⁻¹)的 $\ln(I_0/I) \sim c_Q$ 图,同样呈现良好线性关系,由此得到 $N_T=11.8$ 。此时溶液中的二组分具有相反电性,因而分子间相互作用更为强烈,更小的表观聚集数是合理的。

参 考 文 献

- [1] Zana R. Surfactant Solutions, New Methods of Investigation(表面活性剂溶液研究新方法). Beijing: Petrochemical Industry Press(北京:石油工业出版社), 1992. 221.
- [2] Grieser F, Drummond C J. J. Phys. Chem., 1988, 92: 5580.
- [3] Zana R, Levy H. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 170: 128.
- [4] Alargova R G, Kochijashky I I, Sierra M L. Journal Colloid and Interface Science, 2001, 235: 119.
- [5] CHEN Jing-yuan, WANG Guo-ting, LIU Jin-zhu(陈景元, 王果庭, 刘金柱). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1993, 9(4): 461.
- [6] Turro N J, Yekta A. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100: 5951.
- [7] BI Zhi-chu(毕只初). Oilfield Chemistry(油田化学), 1988, 5(3): 222.
- [8] Rosen M J. Chemtech., 1993, 30.
- [9] Zana R. Advanced in Colloid and Interface Science., 1995, 57: 1.
- [10] Menger F M, Keiper J S. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 1906.
- [11] DU Zi-yi, YOU Yi, JIANG Rong, et al(杜恣懿, 游毅, 姜蓉, 等). Chemical J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(11): 2056.
- [12] YOU Yi, ZHAO Jian-xi, JIANG Rong, et al(游毅, 赵剑曦, 姜蓉, 等). Fine Chemicals(精细化工), 2004, 21(8): 571.
- [13] MIAO Di, XU Yi-zhuang, YANG Jun, XU Zhen-hua, WU Jin-guang(苗笛, 徐怡庄, 杨军, 许振华, 吴瑾光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(5): 513.
- [14] Danino D, Talmon Y, Zana R. Langmuir, 1995, 11: 1448.
- [15] Pisarcik M, evinsky F D, Lacko I. Colloids Surfaces A, 2000, 172: 139.
- [16] LI Xiu-zhi(李修芝). Master's Degree Dissertation(硕士学位论文). Fuzhou University(福州大学), 2002.

Aggregation Number Determination of Gemini Anionic Surfactant Micelle by Intrinsic Fluorescence Quenching

LIU Jin-yan, ZHAO Jian-xi*, YANG Lian-zhi

Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract The *p*-phenoldioxy base in the spacer of gemini surfactant C11pPHCNa emits fluorescence under exciting. When the gemini concentration is over $0.45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the topological structure of the excitation spectra yields various changes resulting in them being significantly different from the corresponding absorption spectra. As the aromatic base in the spacer of C11pPHCNa obviously quenches the fluorescence of pyrene that is as additional probe, it is hardly to determine the average micelle aggregation number by the usual method of quenching pyrene. In the present paper, using the property of methylviologen (MV^{2+}) effectively quenching the fluorescence of C11pPHCNa, the authors established the method to determine the average aggregation number N of C11pPHCNa micelle. For individual C11pPHCNa micelle, N was determined to be 20.6 at $c=2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, while the average aggregation number of C11pPHCNa/ $\text{C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12} \cdot 2\text{Br}$ mixed micelle in the aqueous solution with a total concentration of $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and C11pPHCNa of mole fraction 0.3 in the bulk was obtained to be 11.8.

Keywords Intrinsic fluorescence quenching; Micelle aggregation number

(Received Dec. 28, 2004; accepted Apr. 16, 2005)

* Corresponding author