

·研究简报·

正负离子表面活性剂混合体系中正离子与芳环 π 电子的相互作用

王传忠 梁璋仪 黄建滨*

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘要 通过 UV-vis, ^1H NMR 和 TEM 等方法研究了[溴化十烷基三甲铵(DTAB)与 *N*-(4-癸氧基-2-羟基苄基)甘氨酸(C_{10}HG)]正负离子表面活性剂混合体系中的正离子- π 相互作用. 实验结果表明在聚集体中 DTAB 分子处于 C_{10}HG 的芳环平面上方, 二者之间存在着阳离子- π 相互作用, 该相互作用有利于囊泡的形成.

关键词 正负离子表面活性剂混合体系, 阳离子- π 相互作用, 囊泡

Cation- π Interaction in Mixed System of Catanionic Surfactants

WANG, Chuan-Zhong LIANG, Zhang-Yi HUANG, Jian-Bin*

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

Abstract Cation- π interaction in mixed system of catanionic surfactant [decyltrimethylammonium bromide (DTAB)-*N*-(4-decyloxy-2-hydroxy-benzylidene)glycine (C_{10}HG)] was investigated by the methods of UV-vis, ^1H NMR and TEM. The experimental results show that DTAB is on the top of C_{10}HG 's aromatic ring and there exists cation- π interaction between them. The existence of the interaction promotes the formation of vesicles.

Keywords mixed system of catanionic surfactant, cation- π interaction, vesicle

正离子-芳环 π 电子相互作用是一种分子间非共价的弱作用力. 它广泛存在于化学和生物体系中, 在分子识别过程中起着重要的作用^[1,2]. 其中季铵盐和芳环 π 电子之间的作用更是受到人们的关注, 因为这种作用力使得神经递素乙酰胆碱能够被其受体和酯酶识别^[3,4]. 自 1989 年 Kaler 首次报道在对甲苯磺酸十六烷基三甲铵(CTAB)与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)混合体系中发现囊泡以来, 正负离子表面活性剂混合体系受到人们的普遍关注. 由于这类体系中形成的囊泡具有结构简单, 稳定性好, 容易制备等优点, 在理论和应用领域中具有十分重要的意义. 在我们以前的工作中, 曾报道了含芳香基团的负离子表面活性剂 *N*-(4-癸氧基-2-羟基苄基)甘氨酸的合成、表面张力及聚集体性质^[5]. 本文将其与溴化十烷基三甲铵混合, 发现混合体系中存在正离子- π 相互作用, 并用核磁共振方法研究了构象, 通过

TEM 发现该体系中存在囊泡聚集体.

1 实验部分

1.1 试剂

溴化十烷基三甲铵(DTAB)由溴化癸烷和三甲胺反应得到, 乙醇/丙酮中重结晶 5 次. *N*-(4-癸氧基-2-羟基苄基)甘氨酸(C_{10}HG)由本实验室合成. 制备方法见文献^[5]. 上述表面活性剂均经滴体积法测定表面张力-浓度曲线, 无最低点存在. 乙酰胆碱为北京东环联合化工厂产品, 纯度 $\geq 99.0\%$. 水为离子交换水加入高锰酸钾放置 24 h 后蒸馏而得. D_2O 为 Cambridge Isotope Laboratories 公司产品, 纯度为 99.9%.

1.2 仪器

紫外-可见光谱在 Shimadzu UV-vis 250 上测

* E-mail: jbhuan@chem.pku.edu.cn

Received September 30, 2001; revised November 30, 2001; accepted February 13, 2002.

国家自然科学基金(Nos. 20073002, 29992590-4)及教育部骨干教师资助项目.

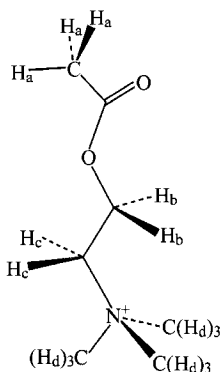
定,溶液用 $\text{pH} = 11.0$ 的 KOH-KHCO_3 缓冲溶液配置. 核磁共振谱在 Varian Mercury 200 MHz 上完成. 电镜实验使用 JEM-CXII 透射电子显微镜.

2 结果与讨论

我们用紫外-可见光谱研究了混合体系与单组分体系的差异. 实验结果显示 DTAB- C_{10}HG 混合体系的吸收峰比单组分的 C_{10}HG 体系红移了大约 3 nm. DTAB 加入后,带正电荷的氮原子和 C_{10}HG 苯环之间产生正离子-芳环 π 电子相互作用. DTAB 中氮原子的正电荷使得 C_{10}HG 苯环上的 π 电子云密度降低,因而激发电子所需的能量降低,吸收峰向长波长移动,即发生红移^[6].

在表面活性剂的极性头部分,存在着较强的静电相互作用和较弱的正离子- π 相互作用. 二者对于分子的构象起到重要的作用. 静电力要求正负极性头尽量地靠近,而正离子- π 作用则要求正离子在芳环平面之上,同时分子尾部的疏水作用又使得非极性基团彼此相互靠近. 这些作用力协同作用,共同决定了正负离子表面活性剂混合后的构象.

我们利用核磁共振研究了混合体系的构象. 由于 DTAB 的 CH_2 峰相互重叠,不易分辨,实验中我们以链长较短的乙酰胆碱(Achl,见图式 1)为参照,研究相关体系的性质.



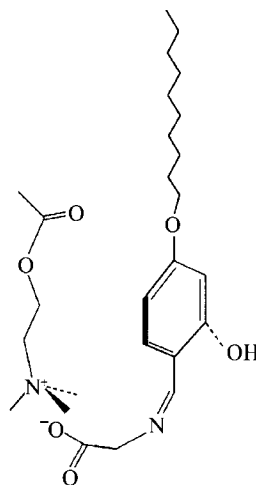
图式 1 乙酰胆碱(Achl)的结构

Scheme 1 The structure of acetylcholine (Achl)

乙酰胆碱的各个质子峰均向高场方向移动. 说明整个分子都在 C_{10}HG 的芳环上方,都受到芳环 π 电子环流的影响.

然而,各个位置上质子的位移幅度是不同的.¹H NMR 实验结果表明,各质子化学位移的大小顺序为: $H_b > H_c > H_d > H_a$. 依此排序, H_b 距芳环中心最近,而 H_a 最远. 同时考虑到静电力的影响,分子构

象应如图式 2 所示.



图式 2 乙酰胆碱与 C_{10}HG 结合的构象

Scheme 2 The conformation of the complex of acetylcholine and C_{10}HG

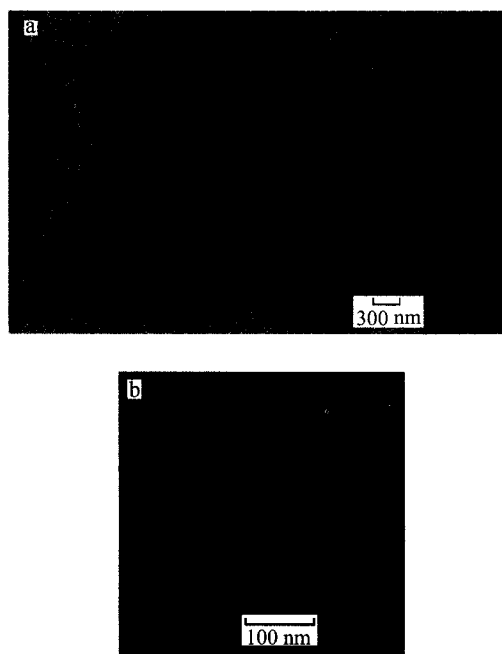


图 1 DTAB/ $\text{C}_{10}\text{HG} = 1:1$ (摩尔比)的混合体系(a)中的囊泡(b)局部放大图

Figure 1 (a) The photograph of the mixture system of DTAB/ $\text{C}_{10}\text{HG} = 1:1$ (molar ratio) and (b) enlarged photograph

考虑到乙酰胆碱与 DTAB 结构上相近,可以推测在 DTAB- C_{10}HG 混合体系也可能存在类似的构象.

我们还用电子显微镜研究了该混合表面活性剂体系中的有序组合体. 当溶液中只有 C_{10}HG 存在的

情况下,未发现有囊泡;然而在 DTAB/C₁₀HG 为 1:1 (摩尔比)的体系中可以自发地形成大量的囊泡聚集体,图 1(a)是电子显微镜下观察到的囊泡照片.囊泡直径为 80~300 nm 左右.将电镜照片中任一囊泡放大,可以清楚地看到囊泡壁,其厚度约为 8 nm. 图 1(b)是将图 1(a)中矩形区域放大处理后的照片.

众所周知,表面活性剂的聚集体形式可以有多种,如胶团、囊泡、双分子层等.至于在某一特定的体系中存在何种聚集体则由分子排列参数 $P = V_c/l_c A_0$ 决定^[7].其中 V_c 和 l_c 分别是疏水基团的体积和链长, A_0 是亲水基团面积.当 P 值小于 0.5 时,体系中聚集体主要是胶团; P 值在 0.5~1 之间时,体系中有囊泡形成.只有 C₁₀HG 存在的体系中,表面活性剂的亲水基团体积很大,当加入电荷相反的 DTAB 时,两个极性基团将彼此接近,亲水基团体积变小, P 值增大到 0.5~1 范围内,导致囊泡的出现.

References

- 1 Ma, J.-C.; Dougherty, D. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- 2 Roelens, S.; Torriti, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12443.
- 3 Dougherty, D. A. *Science* **1996**, *271*, 163.
- 4 Dougherty, D. A.; Stauffer, D. A. *Science* **1990**, *250*, 1588.
- 5 Wang, C.-Z.; Huang, J.-B.; Tang, S.-H.; Zhu, B.-Y. *Langmuir* **2001**, *17*, 6389.
- 6 Mao, M.; Huang, J.-B.; Xiao, J.-X.; He, X.; Zhu, B.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 1358 (in Chinese). (毛敏, 黄建滨, 肖进新, 何煦, 朱玮瑶, 化学学报, **2000**, *58*, 1358.)
- 7 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Force: with Applications to Colloidal and Biological Systems*, Academic Press, London, **1985**.

(A0109296 SHEN, H.)