芘为荧光探针研究SDS/H₂O二元体系的热相变

伍炯如 田永驰 梁映秋*

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130021)

以芘作为荧光探针, 对十二烷基硫酸钠 (SDS) 40g%的水溶液在-20°C~30°C温区的相变进行了研究。该二元体系的主要相变是凝胶-液晶的转变, 测定其相变温度为20°C。自由水形成的冰层在0°C融化, 由此导致在化冰前后体系呈现出不同的凝胶相。在-17°C退火处理, 体系出现了新的凝胶相。以上出现的各相均可由 I_E/I_M 值清楚地表征, 从而首次证实了这种探针方法为一种成功的膜模拟体系相变的研究手段。

关键词: 十二烷基硫酸钠/水 芘 荧光探针 相变

表面活性剂与水组成二元体系的主要特征之一是, 随着温度与组成的变化, 可以多种相存在。其相变过程类似于生物膜对环境变化所作出的刺激-响应, 因此该类体系的相变研究成为目前极为活跃的膜模拟化学的一个组成部分^[1], 但大多限于稀溶液^[2]。

本文首次以芘为荧光探针, 对十二烷基硫酸钠 (SDS)/H₂O浓溶液, 在-20°C至+30°C温度区间的相变进行了研究, 测得凝胶相→液晶的转变温度约20°C, 和文献^[3]报道相符, 但我们发现, 伴随着冰的融化, 还有一个相变过程, 并且退火处理可以改变这一新相的结构。

实 验 部 分

SDS样品为日本半井化学工业株式会社产品, 光谱纯, 芘样品由中国科学院感光化学研究所提供。环己烷经精馏提纯。实验中用水均为去离子处理后, 两次蒸馏。为避免荧光杂质, 所有器皿经浓硝酸预处理。

用于相变实验的SDS/H₂O二元体系是, 按重量百分比配制的40g% (1.47mol·dm⁻³) SDS浓水溶液, 作为荧光探针的芘, 以10⁻³mol·dm⁻³的浓度加入到上述溶液中, 再经超声波震荡40分钟制成均相体系。试样A是将制备好的溶液, 由室温冷却至-17°C, 经恒温12小时的退火后开始升温并记录光谱, 试样B是将溶液冷却至-17°C, 恒温半小时后即升温记录光谱。两种试样的升温速度均为0.5°C/分。为达到热平衡, 每一温度点恒温二十分钟。

荧光光谱用美国 SPEX-1902 Fluorolog 仪器测量, 激发波长 330nm, 扫描范围 350~630 nm。将装有样品的石英管 ($\phi 5\text{ mm}$) 放入半导体致冷器内, 调整电压以控制温度变化。温度检测用 KDX-2 数字测温仪, 测量精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。所有实验结果经过重复。

结 果 与 讨 论

1. 荧光探针 芘分子是非极性的平面结构。纯水中的溶解度很低, 约为 $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 本文制备试样的芘浓度高达 $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 其增溶原因, 可以认为是芘分子分布于表面活性剂 SDS 脂链间所致, 如图 1 所示。

芘在光的作用下, 形成的激基缔合物是“面对面”的平行构型^[4]。为确认芘作为热相变探针的可能性, 首先选择升温过程中无相变的环己烷芘溶液 ($10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 在 -10°C 至 $+30^\circ\text{C}$ 范围内测定其荧光光谱, 测得单体呈有结构的荧光峰, 峰值为 390nm; 激基缔合物的无结构宽带荧光, 峰值为 475nm, 与文献很好吻合^[5], 并且激基缔合物荧光峰强度 I_E 和单体荧光峰强度 I_M 之比 I_E/I_M 不随温度变化, 表明在此温度区间内, 同一相的 I_E/I_M 值恒等于 1.4 的常数。由此可知, 若体系温度变化过程中 I_E/I_M 发生变化, 则可认为是体系的微环境 (脂链排布和粘度等变化) 变化所引起, 所以通过荧光探针 I_E/I_M 的检测, 可提供体系微结构变化引起相变的信息。

图1 芘分子平面分布于 SDS 分子脂链 zigzag 平面间的示意图

Fig.1 Distribution of pyrene in SDS hydrocarbon chains (Chain length of SDS is ca. 17 Å, pyrene length is ca. 9 Å)

图2 温度对试样 A (退火处理) 芘单体和激基缔合物荧光光谱的影响

Fig.2 Temperature effect on pyrene fluorescence emission of sample A (annealed)

2. 两种相变过程 两亲性分子 (表面活性剂) 的凝胶相或凝絮胶相常出现一些过冷的亚稳态。因此体系的实际状态依赖于退火处理。下面依次讨论样品 A 和 B。

试样 A 从 -17°C 开始升温至 30°C , 变温过程的荧光光谱示于图 2。由图 2 可见, 温度对 I_E 和 I_M 极为敏感, 从 I_E/I_M 对温度变化图 3, 则可进一步看到, $-17^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 区间, I_E/I_M 保

持不变, 比值为 0.5, 但在 0°C 附近发生一次突变, 比值升到 1.0, 进一步升温到 20°C 附近, 再次发生突变, 比值降至 0.3。这两次突变对应于两次相变, 20°C 附近和一般量热法测得的凝胶胶相转变为液晶的相变温度 23°C^[3] 对应。0°C 附近的相变, 因热效应较小, 一般方法不易测出, 但和 FT-IR 测定脂链 CH₂ 振动频率确定相变温度^[6] 的结果相一致, 它反映出 0°C 前后存在着两种凝胶胶相, 分别称为凝胶胶 II 相和凝胶胶 I 相(图 3 A), 由于试样 A 在 -17°C 退火处理 12 小时, 其内部脂链取向有足够时间进行重排, 所以凝胶胶 II 相是稳态, 而凝胶胶 I 相是亚稳态。试样 B 升温过程中, 其 I_E 和 I_M 对温度变化也表现敏感, 由图 3B 可见, 0°C 以上的温度区域, I_E/I_M 随温度变化关系与试样 A 相同, 但在 0°C 以下的温度区间, I_E/I_M 值较试样 A 为大, 约为 0.8, 说明未经退火处理的试样 B, 其起始相与 A 的不同, 我们称这一相为凝胶胶 III 相。图 3 表明, SDS/H₂O 二元体系, 在升温过程中, 苝的 I_E/I_M 值经历了凝胶胶 II (A) 或 III (B) 相 → 凝胶胶 I 相 → 液晶三个相区的相变过程, 在同一相内, I_E/I_M 值基本保持不变, 在两相转折点附近发生突变。

3. 各相内 SDS 脂链的排布 苝激基缔合物的形成, 必须以两个分子(激发态和基态分子)适当的几何方式相碰撞为前提。单链表面活性分子的液晶相是以棒状胶束堆积^[3], 如图 4C 所示, 分布在液晶相的苝分子, 由于空间位阻, 难与其激发态分子相遇, 形成激基缔合物的几率很小, 所以图 3 液晶相区域观测到的 I_E/I_M 值最小。

凝胶胶相是以悬浮状态(或片状)分布在水中的水化微晶^[3], 为简单起见, 以直线表示 SDS 分子 Zigzag 构型的脂链所在平面, 凝胶胶相内, 分子脂链的可能排布示于图 4a 和 b, 其中虚线为平面苝分子的可能位置, α 为脂链所在平面的夹角。由图 4 可见, b 的脂链排布, 最有利于苝分子以相互平行的方式形成“面对面”激基缔合物, 图 3 观测到, 凝胶胶 I 相的 I_E/I_M 值最大, 所以推测凝胶胶 I 相内, SDS 脂链的排布对应于 b 构型。这和 FT-IR 方法, 从完全不同的角度, 分析得到的脂链结构相一致^[9]。当 $\alpha = 90^\circ$ 时, 则分布在脂链间的苝分子平面相互垂直, 因而不能形成“面对面”平行构型激基缔合物, 即使 α 不恰好为 90° , 也不利于苝激基缔合物的形成, 致使 I_E/I_M 值降低, 对照图 3 可知, 凝胶胶 II 相内, SDS 脂链的排布可能对应于图 4a 的方式。试样 B 未经退火处理, 所以凝胶胶 III 相为过冷亚稳态, 该相区的 I_E/I_M 值(0.8) 大于凝胶胶 II 相, 接近于凝胶胶 I 相, 即相内 SDS 脂链的 zigzag 平面接近平行。图 4 概括了 SDS/H₂O 二元体系升温过程中, 各相脂链的可能排布方式和相变过程。

图3 A、B 苝的 I_E/I_M 随温度变化图
Fig.3 Temperature dependence of I_E/I_M value of pyrene in sample A and B
A, after annealing at -17°C for 12 h., B, unannealed

图4 (SDS + 探针) 在升温过程中的热相变和各相内 SDS 脂链的排布方式
Fig.4 Chain packings of SDS in various phases in the process of the thermotropic phase transition

Solid line, the zigzag plane of SDS chain, dotted line, preferable position of pyrene plane

以上结果表明, 图 1 关于芘分子分布在 SDS 脂链的推测, 基本与实验结果相符合, 荧光探针和 FT-IR 方法一样, 反映出各相分子水平的变化, 芘的荧光强度, 不仅反映相变过程, 同时还描述各相内脂链的结构, 并且能够把亚稳态凝聚胶 III 相和稳态凝聚胶 II 相区别开来, 这是 FT-IR 方法所不及的, 也就是说荧光探针具有更高的灵敏度, 因此, 这一新方法可望对包含相分离结构的仿生脂质体进行微相变研究。

致谢: 中国科学院感光化学研究所蔡秋同志提供芘样品, 徐蔚青工程师设计并制作了变温装置, 特此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Fendler, J.H., "Membrane Mimetic Chemistry", p.6, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982
- [2] 伍炳如, 田永飞, 梁映秋, 化学学报, 1990, 48, 148
- [3] Fontell, K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, 63, 59
- [4] Förster, Th., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1969, 8, 333
- [5] Galla, Hans-Joachim and Sackman, E., *Biochim. Biophys. Acta*, 1974, 339, 103
- [6] Kawai, T., Umemura, J. and Takenaka, T., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1983, 61, 314

PHASE TRANSITION OF SODIUM DODECYL SULFATE-WATER SYSTEM, PROBING BY PYRENE FLUORESCENCE

Wu Jiongru Tian Yongchi Liang Yingqiu*

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130021)

ABSTRACT

The phase transition of 40% sodium dodecyl sulfate (SDS)/water system has been studied by employing pyrene as a fluorescent probe in the temperature range of -20°C — $+30^{\circ}\text{C}$. The binary system mainly undergoes coagel-liquid crystal phase transition at about 20°C . Free water layer melts at 0°C , below and above that different coagel phases were found. An oval coagel phase was brought forth after annealing at -17°C for 12 hours. All these phases have been fairly characterized by I_E/I_M . Structural aspects of these phases are discussed concerning with the fluorescence information.

Keywords: Sodium dodecyl sulfate/water, Pyrene, Fluorescence probe, Phase transition