光敏季铵盐 Gemini 表面活性剂 a4-6-*m* 在气/液界面的吸附

宋冰蕾 赵剑曦*

(福州大学化学化工学院应用化学系, 福州 350108)

摘要: 合成了 3 种不对称结构的季铵盐 Gemini 表面活性剂 a4-6-*m*, 分子的一根疏水链是偶氮苯为端基的 4 个亚甲基链, 另一根是不同长度的脂肪链($m=12, 14, 16$). 研究表明, 反式偶氮苯封端的 a4-6-*m* 在气/液界面上以直立方式排列, 偶氮苯端基间的 $\pi-\pi$ 相互作用导致吸附分子较为紧密地排列, 但吸附层外表面含有偶氮苯成分使临界胶束浓度(cmc)时的表面张力(γ_{cmc})较大. 紫外光激发使反式结构偶氮苯变为顺式结构, 这些极性较强的顺式偶氮苯夹杂在直立的烷烃链间, 增强的偶极-偶极相互作用促进了分子紧密排列, 使分子占据面积(A_{min})略微减小. 增长脂肪链长度有助于降低临界胶团浓度和 C_{20} (使水的表面张力降低 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时所需的表面活性剂浓度), 但对 γ_{cmc} 影响不大.

关键词: 表面张力; 不对称光敏 Gemini 表面活性剂; 偶氮苯封端; 气/液界面吸附; 顺反异构
中图分类号: O647

Adsorption of Photosensitive Quaternary Ammonium Gemini Surfactant a4-6-*m* at the Air/Water Interface

SONG Bing-Lei ZHAO Jian-Xi*

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China)

Abstract: Three dissymmetric quaternary ammonium Gemini surfactants (referred to as a4-6-*m*) were synthesized. One of the two hydrophobic chains of a4-6-*m* was a butyl chain terminated by an azobenzene group and the other was a conventional aliphatic chain of different length ($m=12, 14, 16$). The results showed that the *trans*-a4-6-*m* molecules adsorbed at the air/water interface with a vertical orientation of the two hydrophobic chains. The $\pi-\pi$ interaction between azobenzene groups resulted in a denser arrangement of the surfactants. The azobenzene groups toward the air-side in the adsorption layer yielded a higher γ_{cmc} (surface tension value corresponding to the critical micelle concentration (cmc)) by comparison to 12-6-12. After UV-light irradiation, the *trans*-azobenzene groups converted into twisted *cis*-forms with a large dipole moment. These *cis*-azobenzene groups lay among the vertically oriented aliphatic chains and their relatively free location enhanced their dipole-dipole interactions, which promoted the tight packing of adsorbed molecules and slightly reduced the minimum molecular occupation area (A_{min}). The increase in aliphatic chain length led to a reduction of the cmc and the C_{20} (concentration of surfactant required to reduce $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ surface tension of water), but had little effect on the γ_{cmc} .

Key Words: Surface tension; Dissymmetric photosensitive Gemini surfactant; Terminal azobenzene; Adsorption at air/water interface; *trans-cis* isomerization

表面活性剂可以自发在两相界面上吸附和在溶 液体相中聚集, 形成的有序分子组合体构成了众多

Received: May 26, 2009; Revised: July 2, 2009; Published on Web: August 13, 2009.

*Corresponding author. Email: jxzhao.colloid@fzu.edu.cn; Tel: +86-591-22866338.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20673021, 20873024).

国家自然科学基金(20673021, 20873024)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

应用的基础. 在表面活性剂分子中嵌入具有特殊功能的基团, 可以在自组织基础上发挥这些特定基团的功能, 拓展表面活性剂独特的应用潜能, 这即表面活性剂功能化的意义. 嵌入偶氮苯或二苯乙烯基团形成的光敏表面活性剂是当前热门课题^[1]. 利用光照引起的偶氮苯或二苯乙烯基团异构化, 可以调控溶液的表面张力^[2]、粘弹性质和胶凝化^[3-5], 微乳^[6-8]、胶束中增溶药物的可控释放^[9], 甚至蛋白质结构的调控^[10,11], 显示了光敏表面活性剂的新颖性和广阔的应用性, 正引起人们的高度兴趣.

Gemini 表面活性剂具有独特的分子结构, 其表面活性远高于普通表面活性剂, 自组织结构新颖且复杂, 是当前表面活性剂领域的热点课题^[12], 但还很少报道在 Gemini 表面活性剂基础上嵌入光敏感基团. 在所查到的几篇文献中^[4,6,13-16], 偶氮苯或二苯乙烯基团都是嵌入在 Gemini 表面活性剂的联接链上. 本文合成了以 6 个亚甲基为联接链, 在一根烷烃链端上连接偶氮苯的系列不对称结构季铵盐 Gemini 表面活性剂(分子结构见实验部分), 考察光照引起的偶氮苯异构化反应, 以表面张力法研究它们在气/液界面的吸附.

1 实验部分

1.1 试剂

1,4-二溴丁烷(Acros, 99%), 1,6-二溴己烷(Alfa Aesar, 97%), 苯酚、苯胺(天津福晨化学试剂厂, 分析纯), 质量分数为 33%的二甲胺水溶液(国药集团化学试剂有限公司, 化学纯), 1-溴代十二碳烷、1-溴代十四碳烷、1-溴代十六碳烷(上海晶纯化学试剂有限公司, 化学纯). 实验用水为 Milli-Q 超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm).

1.2 实验方法

以 500 W 氙灯(北京畅拓科技有限公司)通过 ZWB2 滤镜(290–400 nm)照射样品溶液. 用紫外可见光谱仪(Hitach U-3010, 日本)测定紫外吸收谱, 1 cm 石英池. 用表面张力仪(Cahn DCA315, 美国), 以 du Nouy 环(Pt-Ir 合金)测定溶液的平衡表面张力. 环周长为 5.930 cm, 环外径与环丝径比为 53.1218, 实验误差为 $\pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 实验温度由精密恒温槽(DC-0506, 上海衡平仪器厂)控制在 $(35.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. 测定 Krafft 温度时, 称量表面活性剂于一定量水中, 水浴加热得到质量分数为 1% 的澄清溶液, 置于冰箱中 24 h 析出沉淀, 以数字式电导仪(DDS-307, 上海伟

业仪器厂)测定不同温度下的溶液电导^[17].

2 合成

2.1 合成路线与步骤

目标化合物简记为 a4-6-m($m=12, 14, 16$), 合成路线如下:

N,N,N',N' -四甲基己二胺的合成. 在 500 mL 单口烧瓶中加入质量分数 33% 的二甲胺水溶液 200 g (1.46 mol), 乙醇 100 mL, 碳酸钾 55.2 g (0.4 mol), 1,6-二溴己烷 98 g (0.4 mol), 回流反应 14 h. 调节 $\text{pH}=1-2$, 用石油醚萃取两次, 取水层, 调节 $\text{pH}=12-13$, 用乙醚萃取两次, 合并乙醚层, 用硫酸镁干燥, 蒸馏除乙醚后, 常压蒸馏, 取 $210-212^\circ\text{C}$ 馏分, 得无色液体 22.7 g, 产率 31.9%.

4-羟基偶氮苯的合成. 在 400 mL 的烧杯中加入苯胺 40.9 g (0.44 mol), 40 mL 水, 120 mL 浓盐酸, 搅拌混合均匀后, 冷却并置于冰盐浴中. 将 39.5 g (0.59 mol) 亚硝酸钠溶于 100 mL 水中, 在温度低于 5°C 下将亚硝酸钠溶液滴入上述浓盐酸与苯胺溶液中, 体系逐渐澄清, 溶液呈黄色. 以淀粉碘化钾试纸检验氧化性, 当试纸变蓝后立即停止滴加亚硝酸钠, 向体系中逐渐加入尿素溶液并用试纸检验, 直到试纸不变蓝为止. 在 800 mL 烧杯中加入 43.5 g 苯酚, 加水 250 mL, 调至 $\text{pH}=9-10$, 在 5°C 以下缓慢加入上述重氮盐溶液, 产生棕黄色沉淀. 滴加完毕继续搅拌 0.5 h. 抽滤, 蒸馏水洗涤 2 次, 得到土黄色粉末. 用乙醇-水混合溶剂重结晶 2 次得最终产品. 产率 72.4%, 熔点 $155-157^\circ\text{C}$.

ac4 的合成. 在 250 mL 的三颈瓶中加入碳酸钾 26.7 g (0.193 mol), 1,4-二溴丁烷 36.3 g (0.17 mol) 和乙醇 50 mL, 在 85°C 搅拌回流. 将 20.0 g (0.1 mol) 4-羟基偶氮苯用 140 mL 乙醇溶解, 将溶液缓慢(约 5 h)

滴加到上述反应体系中,滴加完毕再反应 4 h,直至薄层色谱显示反应物消失.过滤混合物,滤渣加入 150 mL 蒸馏水中,用二氯甲烷萃取三次.萃取液与滤液合并,旋转蒸去溶剂.粗产品用乙醇重结晶,再用硅胶柱色谱纯化,洗脱剂为 7:1 的石油醚和乙酸乙酯混合液.产品经真空干燥后得到橙色粉末.产率 36.3%.熔点为 75.7–76.4 °C

6-*m* 的合成.将 4.6 g(0.018 mol)溴代十二碳烷(或 6.1 g(0.022 mol)溴代十四碳烷,或 5.8 g(0.019 mol)溴代十六碳烷),10 g(0.058 mol)(或 13.1 g(0.076 mol),或 10 g(0.058 mol))*N,N,N',N'*-四甲基己二胺和 70 mL 乙腈加入 250 mL 单口烧瓶中,45 °C 封口搅拌反应 70 h.旋转蒸去乙腈,加入石油醚洗涤 3–4 次,加入乙醇旋干得粘稠状产品,产率分别为 61.2%(6-12)、54.6%(6-14)和 90.4%(6-16).

a4-6-*m* 的合成.在单颈瓶里加入 100 mL 乙腈,2.4 g(0.0057 mol)6-12(或 4.5 g(0.01 mol)6-14,或 8.2 g(0.017 mol)6-16)和 2 g(0.006 mol)(或 3.5 g(0.01 mol),或 6 g(0.018 mol))ac4,升温至回流温度反应 28 h.旋干乙腈,剩余固体用乙醇重结晶 3 次得橙色粉末,真空干燥得最终产品,产率和熔点分别为 42.9%,198.9–202.0 °C(a4-6-12);34.4%,205.5–207.5 °C(a4-6-14)和 40.1%,206.9–208.1 °C(a4-6-16).

2.2 产物鉴定

a4-6-12. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, MeOD, Me_4Si) δ : 7.96–7.87(m, 4H, **H-Ar**), 7.56–7.50(m, 3H, **H-Ar**), 7.15(d, 2H, **H-Ar**), 4.22(t, $J=5.8$ Hz, 2H, OCH_2), 3.50–3.36(m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{N}$), 3.16–3.08(m, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.07–1.76(m, 10H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.46–1.31(m, 22H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 0.91(t, $J=6.8$ Hz, 3H, CH_3). 元素分析($\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$)计算值(%): C, 60.47; H, 8.81; N, 7.42; 测定值(%): C, 60.84; H, 8.72; N, 7.41.

a4-6-14. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, MeOD, Me_4Si) δ : 7.96–7.88(m, 4H, **H-Ar**), 7.57–7.50(m, 3H, **H-Ar**), 7.15(d, 2H, **H-Ar**), 4.22(t, $J=5.8$ Hz, 2H, OCH_2), 3.50–3.36(m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{N}$), 3.16–3.07(m, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.07–1.78(m, 10H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.47–1.30(m, 26H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 0.92(t, $J=6.8$ Hz, 3H, CH_3). 元素分析($\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$)计算值(%): C, 61.37; H, 9.01; N, 7.16; 测定值(%): C,

61.71; H, 8.95; N, 7.14.

a4-6-16. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, MeOD, Me_4Si) δ : 7.96–7.88(m, 4H, **H-Ar**), 7.57–7.50(m, 3H, **H-Ar**), 7.15(d, 2H, **H-Ar**), 4.22(t, $J=5.8$ Hz, 2H, OCH_2), 3.50–3.36(m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{N}$), 3.16–3.08(m, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.07–1.77(m, 10H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.47–1.30(m, 30H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 0.92(t, $J=6.8$ Hz, 3H, CH_3). 元素分析($\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$)计算值(%): C, 62.21; H, 9.20; N, 6.91; 测定值(%): C, 62.14; H, 8.79; N, 7.19.

3 结果与讨论

3.1 Krafft 温度

按照实验部分描述的方法处理质量分数为 1% 表面活性剂体系后,测定随温度变化的电导,图 1 给出 a4-6-14 的例子.电导曲线的转折点对应了 Krafft 温度^[17],分别为 32.0 °C(a4-6-12),17.8 °C(a4-6-14)和 28.1 °C(a4-6-16).Krafft 温度随 Gemini 表面活性剂烷基链长的不规则变化也曾在 *m-8-m* 系列中观察到^[17],其微观机理涉及它们在固相晶格中的相互作用,目前还没有相关知识,需要进一步的研究.在测定表面张力时,为了比较自组织特性,体系温度被确定为 35 °C.

3.2 光照射引起偶氮苯的异构化

图 2 以 a4-6-12 溶液(7 mL, 5 和 2 mmol·L⁻¹)为例,给出在不同光照时间的紫外吸收谱.偶氮苯反式结构的热力学稳定性高于顺式,因此偶氮苯在光照前的水溶液中通常以反式状态存在,其 UV-Vis 谱在

图 1 a4-6-14 体系电导(κ)随温度的变化

Fig.1 Variation of conductivity (κ) of the a4-6-14 solution with temperature

The arrow indicates the temperature of complete clarification of the system *w*(a4-6-14)=1%.

图2 a4-6-12 溶液经紫外光激发不同时间后的紫外-可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of a4-6-12 solution after different irradiation time

(a) 7 mL, 5 mmol·L⁻¹, (b) 7 mL, 2 mmol·L⁻¹; A: absorbance

347 nm 出现特征吸收峰, 被归结为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁^[18]. 光照施加给体系能量后, 偶氮苯发生异构化, 由反式结构转变为顺式结构, 此时发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 对应了在 435 nm 的吸收峰^[19]. 由于偶氮苯的异构化需要能量, 因此对不同浓度和体积的 a4-6-*m* 溶液, 达到光稳态所需照射时间不同. 从图 2 可见, 浓度为 2 mmol·L⁻¹ 的 7 mL 溶液, 达到光稳态只需 20 min, 其构型转化率为 77.8%. 而浓度为 5 mmol·L⁻¹ 的 7 mL 溶液, 达到光稳态需要 70 min, 其构型转化率为 76.5%. 依据这个结果, 在测定表面张力曲线时(见下节), 对于浓度低于 2 mmol·L⁻¹ 的溶液, 设定光照时间为 30 min; 对于浓度高于 2 mmol·L⁻¹ 的溶液, 设定光照时间为 70 min. 溶液的顺式异构体转化率约为 75%–80%.

在无可见光照射情况下, 顺式异构体以热弛豫方式重新转变为能量较低的反式构型, 但这种热弛豫过程很缓慢. 图 3 给出达到顺式光稳态后溶液在实验条件下光谱随时间的变化, 可以看出即使经过 3 h, 光谱也仅有微小变化, 可以忽略异构化过程对

图3 紫外光激发后的溶液在实验条件下放置不同时间的紫外-可见光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of the UV irradiated solution with different incubation time at experimental conditions

表面张力测试的影响.

3.3 表面活性

图 4 为 a4-6-*m* 在光照前后的表面张力曲线, 由转折点可得临界胶束浓度 cmc, 对应 cmc 的表面张力 γ_{cmc} , 以及降低水表面张力 20 mN·m⁻¹ 所需的 a4-6-*m* 浓度 C_{20} (以 $pC_{20} = -\lg C_{20}$ 表示). 这些特征参数列于表 1, 分别表征了 a4-6-*m* 形成胶束的能力, 降低水表面张力的能力和效率. 可见随着 a4-6-*m* 上脂肪烃链增长, 其表面活性增大.

光照后引起偶氮苯由反式转变为顺式结构^[1], 由于顺式结构(偶极矩为 1.04×10^{-29} C·m)的极性远大于反式结构(偶极矩为 1.67×10^{-30} C·m)^[20,21], 降低了表面活性剂的疏水性, 因此表面活性降低, 这反映在 cmc 增大和 pC_{20} 减小. 从上节讨论可见, 紫外光激发后 *m* 不同的 a4-6-*m* 其顺式异构体转化率相近, 都约为 75%–80%, 因此对于不同链长的 3 种表面活性剂, 可以认为 cmc 增大和 pC_{20} 减小的幅度均相近(见表 1 的 *r* 值, 反映了相关物理量在光照后与光照前的比值).

由 cmc 时表面张力曲线的斜率, 通过 Gibbs 公式可以计算饱和吸附时的最大吸附量 Γ_{max} 和对应的分子占据面积 A_{min} :

$$\Gamma_{max} = -(nRT/2.303)(dy/d\lg C) \quad (1)$$

$$A_{min} = 1/N_A \Gamma_{max} \quad (2)$$

式中 *n* 取 2^[22,23], N_A 为 Avogadro 常数, γ 为平衡表面张力. 由 Tanford 公式($l_c = 0.15 + 0.1265n_c$ ^[24])估算 4 个亚甲基长度为 0.506 nm, 碳氧键长为 0.14 nm, 加上反式偶氮苯长度(0.9 nm^[25], 见图 5 的示意结构)得到 a4 链长度为 1.546 nm. 完全伸展的十二烷基链长度约

图 4 35 °C 时 3 种表面活性剂(a) a4-6-12, (b) a4-6-14 和(c) a4-6-16 的表面张力随浓度的变化曲线

Fig.4 Semilogarithmic plots of surface tension (γ) against the concentration of surfactant concentration at 35 °C for (a) a4-6-12, (b) a4-6-14, and (c) a4-6-16 aqueous solutions

The closed and open symbols represent the data before and after UV light irradiation, respectively.

为 1.668 nm, 考虑到这些柔性长链实际上不可能完全伸直, 其有效长度与刚性的 a4 链相近, 于是可以近似将 a4-6-12 与对称的季铵盐 Gemini 表面活性剂 12-6-12 对比. Alami 等^[26]报道了 25 °C 时 12-6-12 的 $A_{\min}$ 为 0.95 nm², 明显大于反式 a4-6-12 的相应值 (0.66 nm², 表 1), 这表明 a4 链上的偶氮苯不可能躺在气/液界面上, 它应与另一根烷烃链一样以直立状态排列. 这与 Shang 等^[27]考察的 C₄AzoOC₈E₂ (单疏水链, 以 2 个 EO 基作为头基) 不同, 这个分子的偶氮苯基团被嵌入在头基与 C₄ 碳链中, 实验结果表明偶氮苯基团平躺在气/液界面上, 导致只有一根疏水链的分子其 $A_{\min}$ 也达到 0.56 nm², 接近 a4-6-12 的 $A_{\min}$ 值. 他们还考察了类似结构的 C₄AzoOC₆E₂, 认定这个表面活性剂是直立排列在气/液界面上, 其 $A_{\min}$ 就只有 0.22 nm²^[27]. 直立排列的 C₄AzoOC₆E₂ 将甲基端基朝向空气, γ_{cmc} 达到了很低值 (29.5 mN·m⁻¹), 而以偶氮苯基平躺在气/液界面上的 C₄AzoOC₈E₂, 其 γ_{cmc} 高达 59.3 mN·m⁻¹^[27]. a4-6-*m* 的 γ_{cmc} 为 46–47 mN·m⁻¹ (表

1), 与苯环为疏水链端基的 SBPBS (类似 AOT 结构, 但两根疏水链端均以苯环封端) 的 γ_{cmc} (42.5 mN·m⁻¹, 25 °C^[28]) 相近, 这支持了 a4-6-*m* 的两根疏水链均直立地排列在气/液界面. 如 Whitten^[29]和 Shang^[27]等所指出, 这种直立排列有望发生芳香环间的 π - π 相互作用, 从而促进了分子的紧密吸附, 这应该是 a4-6-12 的 $A_{\min}$ 小于 12-6-12 的原因. 随着反式 a4-6-*m* 脂肪链增长, 破坏了 a4 链偶氮苯端基间的有效接触, 致使 $A_{\min}$ 逐渐增大 (表 1).

光照后, 偶氮苯转变为两个苯环弯曲的顺式结构 (图 5), 其极性远大于反式结构. Shang 等^[27]发现不论是 C₄AzoOC₆E₂ 还是 C₄AzoOC₈E₂, 当它们转为顺式后, 嵌入在头基处的顺式偶氮苯基团均躺到了水面上, 这使得光照后顺式 C₄AzoOC₆E₂ 的 $A_{\min}$ 明显大于光照前直立排列的面积 (C₄AzoOC₈E₂ 由于光照前反式偶氮苯就已经躺在水面上, 因此光照后 $A_{\min}$ 反而略小). 然而我们数据表明 (表 1), 光照后顺式 a4-6-*m* 的 $A_{\min}$ 略小于光照前, 这清楚地表明即使光照

表 1 a4-6-*m* 溶液在紫外光激发前后的表面活性参数
Table 1 Surface active parameters of a4-6-*m* aqueous solutions before and after UV light irradiation

		cmc (mmol·L ⁻¹)	γ_{cmc} (mN·m ⁻¹)	pC ₂₀	Γ_{max} (μmol·m ⁻²)	$A_{\min}$ nm ²
a4-6-12	before	1.08	46.4	3.17	2.52	0.66
	after	2.09	44.9	2.91	3.07	0.54
	<i>r</i>	1.93	0.97	0.92	1.22	0.82
a4-6-16	before	0.48	46.9	3.54	2.47	0.67
	after	0.85	46.0	3.28	2.72	0.61
	<i>r</i>	1.77	0.98	0.93	1.10	0.91
a4-6-14	before	0.20	47.0	3.94	1.70	0.98
	after	0.33	45.6	3.77	1.87	0.89
	<i>r</i>	1.65	0.97	0.96	1.10	0.91

"before" and "after" mean before and after UV light irradiation.

r represents the ratio of the corresponding parameters after and before UV light irradiation. For pC₂₀, C₂₀ is in mol·L⁻¹.

图 5 偶氮苯基团顺反异构示意图与异构体的对位距离

Fig.5 The *trans-cis* isomerization of azobenzene group and the distance between the *para*-positions of the isomers

后偶氮苯成为亲水的顺式结构,也没有使其躺在水面上.这显然与偶氮苯位于疏水链的端基有关,由于它与季铵头基间隔了4个亚甲基,阻止了偶氮苯与水面的接触,被迫分布在吸附层的烷烃链间.这种分布增大了作为烷烃链端基的偶氮苯之间的接触自由度,当偶氮苯成为较大偶极矩的顺式结构时,很容易利用这种自由度发生彼此之间的偶极-偶极相互作用,从而促进了分子之间更为紧密的排列,导致 $A_{\min}$ 略微减小.也正是由于顺式偶氮苯的弯曲,吸附层朝向空气外表面单位面积的芳香环组分减小,相对增加了烷烃链甲基或亚甲基的成分,因而使 γ_{cmc} 略小于光照前.综合本节讨论并与 $\text{C}_4\text{AzoOC}_6\text{E}_2$ 或 $\text{C}_4\text{AzoOC}_6\text{E}_2$ 性质比较,可见偶氮苯基团嵌入表面活性剂疏水链的不同位置,对其界面吸附性能的影响很大,这对应用光敏表面活性剂时的分子设计具有指导意义.

4 结 论

研究表明偶氮苯位于烷烃链端基与位于头基附近时的气/液界面吸附行为不同.反式偶氮苯封端的不对称 Gemini 表面活性剂 a4-6-*m*($m=12, 14, 16$)在气/液界面上以直立方式排列,由于偶氮苯端基间的 $\pi-\pi$ 相互作用导致吸附分子较为紧密地排列,但吸附层外表面含有的偶氮苯成分使 γ_{cmc} 较大.光照产生的顺式结构没有使偶氮苯躺在气/液界面上,仅略微减小了 γ_{cmc} .增长脂肪链长度有助于降低 cmc 和 C_{20} ,但对 γ_{cmc} 影响不大.

References

- Eastoe, J.; Vesperinas, A. *Soft Matter*, **2005**, *1*: 338
- Shin, J. Y.; Abbott, N. L. *Langmuir*, **1999**, *15*: 4404
- Vesperinas, A.; Eastoe, J.; Wyatt, P.; Grillo, I.; Heenan, R. *Chem. Commun.*, **2006**: 4407
- Song, B. L.; Hu, Y. F.; Zhao, J. X. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *333*: 820
- Sakai, H.; Orihara, Y.; Kodashima, H.; Matsumura, A.; Ohkubo, T.; Tsuchiya, K.; Abe, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 13454
- Eastoe, J.; Wyatt, P.; Sanchez-Dominguez, M.; Vesperinas, A.; Paul, A.; Heenan, R. K.; Grillo, I. *Chem. Commun.*, **2005**: 2785
- Eastoe, J.; Sanchez-Dominguez, M.; Cumber, H.; Wyatt, P.; Heenan, R. K. *Langmuir*, **2004**, *20*: 1120
- Eastoe, J.; Sanchez-Dominguez, M.; Cumber, H.; Burnett, G.; Wyatt, P.; Heenan, R. K. *Langmuir*, **2003**, *19*: 6579
- Orihara, Y.; Matsumura, A.; Saito, Y.; Ogawa, N.; Saji, T.; Yamaguchi, A.; Sakai, H.; Abe, M. *Langmuir*, **2001**, *17*: 6072
- Lee Jr., C. T.; Smith, K. A.; Hatton, T. A. *Biochemistry*, **2005**, *44*: 524
- Wang, S. C.; Lee Jr., C. T. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 16117
- Zana, R.; Xia, J. D. Gemini surfactants. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004
- Karthauss, O.; Shimomura, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*: 9174
- Eastoe, J.; Sanchez-Dominguez, M.; Wyatt, P. *Langmuir*, **2002**, *18*: 7837
- Eastoe, J.; Sanchez-Dominguez, M.; Wyatt, P.; Heenan, R. K. *Chem. Commun.*, **2004**: 2608
- Faure, D.; Gravier, J.; Labrot, T.; Desbat, B.; Oda, R.; Bassani, D. *M. Chem. Commun.*, **2005**: 1167
- Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *252*: 259
- Hayashita, T.; Kurosawa, T.; Miyata, T.; Tanaka, K.; Igawa, M. *Colloid Polym. Sci.*, **1994**, *272*: 1611
- Kang, H. C.; Lee, B. M.; Yoon, J.; Yoon, M. *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *231*: 255
- Zimmermann, G.; Chow, L. Y.; Paik, U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*: 3528
- Beveridge, D. L.; Jaffe, H. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*: 1948
- Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *248*: 203
- Li, Z. X.; Dong, C. C.; Thomas, R. K. *Langmuir*, **1999**, *15*: 4392
- Tanford, C. *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*: 3020
- Kumar, G. S.; Neckers, D. C. *Chem. Rev.*, **1989**, *89*: 1915
- Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. *Langmuir*, **1993**, *9*: 1465
- Shang, T.; Smith, K. A.; Hatton, T. A. *Langmuir*, **2003**, *19*: 10764
- Fan, Y.; Li, Y.; Yuan, G.; Wang, Y.; Wang, J.; Han, C. C.; Yan, H.; Li, Z.; Thomas, R. K. *Langmuir*, **2005**, *21*: 3814
- Whitten, D. G.; Chen, L. H.; Geiger, H. C.; Perlstein, J.; Song, X. *D. J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*: 10098