第25卷,第2期	光谱学与光谱分析	Vol125, No12, pp1772180
2005年2月	Spectroscopy and Spectral Analysis	February, 2005



各向异性参数 r 值根据以下公式求得<sup>[5]</sup>:

 $r = (I_{\rm VV} - GI_{\rm VH}) / (I_{\rm VV} + 2 GI_{\rm VH})$ (1)

式中, G = I<sub>HV</sub>/ I<sub>HH</sub>为仪器矫正因子, 与发射波长有关。公式 中的下标 H 是指平行入射或激发, 下标 V 是指垂直发射或 激发, 例如 I<sub>VH</sub>是指垂直激发平行发射时测得的荧光强度, 其他类推。

实验中使用  $H_2SO_4$  和 NaOH 调节 pH 值,未使用任何缓 冲溶液。

红外光谱测定时,直接将不含 A 的反胶束液体涂在 KCl 晶片上测试。用 D<sub>2</sub>O 代替普通水配制反胶束,以去除 H<sub>2</sub>O 分 子内的羟基偶合振动,简化光谱解析。

## 2 实验结果

178

#### 211 Triton X2100 反胶束中 A 的光谱性质

A在 Triton X2100 反胶束中的吸收光谱和荧光光谱见 图 2。从图 2 中可以看出:与 A 在水中的情况相比, A 进入 反胶束以后,其吸收光谱和荧光光谱都发生蓝移; *R* 增大 时,蓝移程度减小,吸收和发射强度也随之有所减弱。比较 而言,当 *R* 值在 0~5 时<sup>[6]</sup>,谱图峰位和强度变化稍明显一 些。



Fig12 Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of A in water (a, dash) and Triton X2100 (012 mol L<sup>-1</sup>) re2 verse micelles at R = 0 (b); 5(c); 10 (d); 20 (e); 30 (f)

#### 212 在反胶束中 A 所处位置的极性

( <sub>A</sub>

为了能够较定量地来判定 A 所处不同微环境的相对极 性,可以根据 Stokes 位移与其微环境的相对极性之间的关 系<sup>[3]</sup>

$$- _{\rm F})/\rm cm^{-1} = 6171D + 4 620$$
 (2)

求得有效介电常数 *D*。为便于比较,在表 1 中也列入 AOT 反胶束中相应的 *D* 值<sup>[3]</sup>。

Table 1	Dielectric constants (D) in Triton X100 (012 mol ·
	$L^{\cdot1})$ and AOT ( $011$ mol $L^{\cdot1})$ reverse micelles at
	various R values sensed by A

	······································	
R	D(Triton  X2100)	D(AOT)
0	310	318
5	1618	1818
8	2618	2714
10	2618	2911
15	2618	3016
20	2618	3111

由表 1 可以看出,随着 *R* 的增加,A 在 Triton X2100 反 胶束中所处环境的介电常数开始变化明显,R = 8 以后基本 不变;相同 *R* 值时,介电常数比在 AOT 反胶束中的小;当 *R* 8,有效介电常数 *D* 为 2618,这一值介于水(D = 7815) 与典型的脂肪类烷烃(D = 2)之间,与乙醇的值(D = 2413)相 近,但该值仍小于 A 在 Triton X2100 水溶液胶束中的值(D = 2914)<sup>[4]</sup>。

#### 213 各向异性参数 r

稳态荧光各向异性参数 r 是一个反映荧光分子周围环 境微粘度大小的参数,已被广泛地应用于测定胶束或膜中的 碳氢链部分的微粘度。当荧光分子周围环境的微粘度增大, 荧光分子的旋转扩散就降低,表现为 r 值增大;反之, r 值 减小<sup>[5]</sup>。

为了估计 A 在 Triton X2100 反胶束中所处环境的微粘 度,测定了 A 在该体系中的各向异性参数  $r_{\circ}$ 图 3 给出了 A 在 011 和 012 mol L<sup>-1</sup> Triton X2100 反胶束中的各向异性参 数  $r \subseteq R$  值间的关系图。从图中可以看出:在实验范围内, 随着含水量的增大, A 所处环境的微粘度在逐渐增大, 然后 变得平缓; 当 R 值相同时, A 在 Triton X2100 浓度大的反胶 束中的微环境粘度较大。





## 214 pH效应

图 4 显示了 012 mol  $L^{-1}$  Triton X2100 反胶束中 R = 5, 20 时的 pH 效应,研究发现 R = 5, pH 在 1135~1190 和 R =20, pH 在 1170~2116 可以观察到明显的 pH 效应。随着 pH

值减小, A 的紫外吸收逐渐红移, 出现精细结构, 在 420 nm 附近有一明显的等吸光点。



Fig14Absorption spectra of A in Triton X2100 (012 mai  $\cdot$ L<sup>-1</sup>)reverse micelles [ R = 5(a), R = 20(b)] at vari2ous pH values : (a) a, 1135; b, 1143; c, 1149; d,1190; (b) a, 1170; b, 2103; c, 2110; d, 2116

# 215 Triton X2100/正庚烷/正己醇/水反胶束体系中水的红 外吸收光谱

红外光谱作为分子的振动吸收光谱,能很好地反映水分 子的结构和成键状态。当 R = 5 (c),10 (d),20 (e),30 (f)时,出现两类吸收峰,即3375~3425 cm<sup>-1</sup>的O—H基 伸缩振动吸收峰和2497~2520 cm<sup>-1</sup>的O—D基伸缩振动吸 收峰(见图 5)。随着 D<sub>2</sub>O 的加入,两种振动吸收峰位都有所 蓝移;O—D 吸收峰的相对强度逐渐增强而 O—H 吸收峰的 强度逐渐减弱。



Fig15 FTIR spectra of the O—H and O—D in Triton X2100 (012 mol  $\cdot$ L<sup>-1</sup>)/heptane/hexanol/water reverse m2 celles at R = 0 ( b) , 5 ( c) , 10 ( d) , 20 ( e) , 30 ( f) and in the mixed solvent (n2heptane/n2hexand, , 4 1) ( a)

## 3 讨论

#### 311 紫外和荧光光谱

研究表明<sup>[224]</sup>:水分子作为氢键给予体,可以分别与取 代 3H2吲哚分子的胺基 N 原子及吲哚环上 N 原子上的孤对 电子形成氢键。当水与胺基 N 原子形成氢键时,苯环与吲哚 环的共轭程度减小,将导致紫外谱图蓝移;而当胺基 N 原子 由水中进入极性相对较小的环境中(如胶束或微乳液的界面 以及环糊精的内腔等)时,水分子对它的进攻减少,将导致 紫外谱图红移;与胺基 N 原子的情况相反,水与吲哚环上 N 原子形成氢键时,苯环与吲哚环的共轭程度增加,将导致紫 外谱图红移;而吲哚环上 N 原子由水中进入胶束或微乳液的 界面时,将导致紫外谱图蓝移。因此当 3H2吲哚分子所在环 境改变时,它的紫外光谱到底是蓝移还是红移,将最终取决 于以上两种作用中何者占主导地位。

相对于 A 在水中的吸收峰位,图 2 中谱图的蓝移趋势说 明在上述两种因素中,涉及到吲哚 N 原子的因素占主导。随 着水的加入,当 *R* 值增大到 30 时,与在水中相比谱图的变 化仍是蓝移,只是蓝移的程度有所减小。根据此结果,并结 合 A 在 AOT 反胶束中的情形<sup>[3]</sup>,可以推知 A 进入了反胶束 的界面层,其芳香主链部分大致定位于反胶束头基聚氧乙烯 (EO)链区域,使吲哚 N 原子和末端胺基 N 原子受到保护。 水分子与正己醇对 EO 链都有亲和性,但随着水的不断加 入,水分子不断排斥正己醇,使反胶束半径减小,刚性增 加<sup>[7]</sup>,从而使 A 在胶束中所处的环境发生了变化。

## 312 介电常数、各向异性和红外光谱

以上讨论还可以从 A 在 Triton X2100 反胶束体系中的介 电常数 D 的变化规律(见表 1)得到证明。在水池形成之前