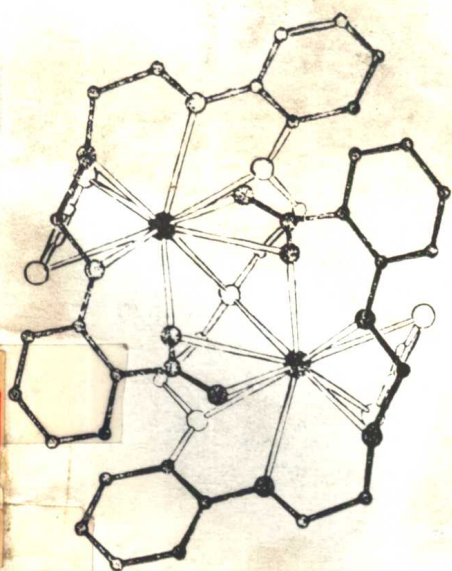


膜模拟化学

胶束、微乳、单层、双层、泡囊、
主-客体系和聚离子的特性及应用

〔美〕 J. H. 芬德勒 著



科学出版社

膜模拟化学

胶束、微乳、单层、双层、泡囊、主-客体系
和聚离子的特性及应用

〔美〕J. H. 芬德勒 著

程虎民 高月英 译

毕只初 顾惕人 校

内 容 简 介

膜模拟化学是近年来迅速发展起来的一门新兴边缘科学,是化学、物理学、生物学等基础学科和多种工程技术的汇合点。本书是这方面的第一本专著,其内容丰富,取材新颖。作者对经典的资料只作简要的介绍,而主要着眼于讨论近代的观点和进展。内容涉及胶束、微乳、单层、双层、泡囊、主-客体体系和聚离子,讨论兼顾了理论和应用两方面。本书对于从事胶体化学、物理化学、生物化学、高分子化学、分析化学、合成化学、生物物理学、物理学、药理学等领域的研究工作者、工程技术人员、教师和学生,是很有价值的参考书。

J. H. Fendler

MEMBRANE MIMETIC CHEMISTRY

— *Characterization and Applications of Micelles,
Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles,
Host-Guest Systems and Polyions*

John Wiley & Sons, 1982

膜 模 拟 化 学

胶束、微乳、单层、双层、泡囊、主-客体系
和聚离子的特性及应用

〔美〕J. H. 芬德勒 著

程虎民 高月英 译

毕只初 顾惕人 校

责任编辑 陆晓明

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年9月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1991年9月第一次印刷 印张: 12 1/2

印数: 0001—1 800 字数: 325 000

ISBN 7-03-002415-X/O · 453

定价: 13.80元

译 序

膜模拟化学是近年来迅速发展起来的一门新兴边缘科学，是化学、物理学、生物学等基础学科和多种工程技术的汇合点。J. H. 芬德勒所著《膜模拟化学》一书内容丰富，材料新颖，是这方面的第一本专著。此书的特点是对经典的资料只作必要的简略介绍，而用大量篇幅讨论近代的进展和观点。程虎民(第七至十一，十三，十四章)和高月英(第一至六章)两同志现将此书译出，奉献给国内对膜模拟化学有兴趣的读者。

原书共有 14 章。在翻译过程中，考虑到第十二章是关于膜模拟体系反应性的资料汇编，与全书的讨论关系不大，为节省篇幅，故从略。由于本书涉及的领域极为广泛，译文中难免会有错误和疏漏之处，译者诚恳地欢迎批评指正。原书中有不少笔误或印刷错误，已在译文中作了订正。希望本书中译本的出版有助于膜模拟化学在我国的发展。

顾惕人

1987 年 10 月于北京大学

前 言

本书宣告了一门新学科——膜模拟化学的诞生。这个爆发成长的研究领域是针对较简单化学体系中以膜为媒介过程的实用开发的。这一引人注目的术语是为描述研究方法的基本原理而杜撰的。虽然这一术语并不完美，但对于它的引入却也无需辩解。由于迫切需要将有关有组织的集合体 (assemble)——膜模拟剂的各方面知识汇集一起，促使我写了这本书。正如小标题表明的那样，胶束、微乳、单层、双层、泡囊、主-客体系和聚离子都可用作膜模拟剂。

越来越多的受过不同训练的科学家正致力于膜模拟化学。他们使用各种方法，并经常采用不同的术语。此书主要是为他们写的。我衷心希望合成化学家、物理化学家、胶体化学家、高分子化学家、生物化学家，以及物理学家、生物物理学家、药物学家、工程师们将发现这个课题足以激励他们去考虑如何作出自己的贡献。为了满足如此众多的读者的愿望，无疑会造成各课题处理的不平衡。对专家来说，与他们有关的章节、观点可能写得有些累赘，而同样的章节对于初学者而言却可能又不够细致。

大体来说，书中涉及的论题深度是与近期评论的可利用程度成反比的。我已尽力介绍了所有的观点，并给出了有关原始出版物和评论文章的全部参考文献。文献的调研截止到 1981 年上半年。绝大部分文献是近 5 年内发表的。书中还提供了详细的数据表，以便读者迅速扼要地掌握已发表的工作。自然，如果在几年内更新这些表，则将由于这个领域的极端活跃而使它们急剧扩大。我想这是健康的情景。有兴趣的读者将发现，不难将新的数据与本书提供的概念化框架相适应。

本书初稿曾经许多人阅读和评论。特别是 M. Almgren, E.

W. Anacker, H. F. Eicke, J. B. F. N. Engberts, P. Fromherz, E. Goddard, D. Jager, L. Magid, G. S. Manning, H. Morawetz, C. J. O'Connor, L. S. Romsted, J. Sagiv, Z. A. Schelly, H. T. Tien (田心棣) 和 D. G. Whitten 等博士曾提出有益的批评, 并指出了一些疏漏。我衷心感谢他们慷慨地花费了很多时间。当然, 书中的任何缺陷或错误概由我个人负责。我同意平凡而十分正确的一句话: “谁想把工作做到尽善尽美后才发表, 他就将一事无成”。

在写本书时, 有大量打字、编辑和校对工作。Rhonda Wichman 女士很能干地把我那难以辨认的潦草字迹变成一部体面的手稿。她和 Nelson Prieto 一起反复校对了手稿。他们的贡献是无法估价的。

J. H. 芬德勒

波茨坦, 纽约州 1982 年 1 月

目 录

前言	vii
----	-----

第一部分 膜模拟剂的特征

第一章 引言	1
第二章 水中的表面活性剂	4
一、胶束化作用和临界胶束浓度	4
二、胶束的结构	9
三、胶束化作用的热力学	24
四、胶束化作用的动力学	27
五、底物的增溶和组织作用	29
六、胶束前的聚集体、疏水离子对和疏水缔合	36
七、胶束后的缔合——溶致液晶	38
第三章 非极性溶剂中的表面活性剂	41
一、表面活性剂在非极性溶剂中的缔合	42
二、在有机溶剂中加溶了水的表面活性剂——反胶束	48
三、微乳	64
第四章 单分子层和有组织的多层集合体	68
一、单分子层的制备	68
二、单分子层的特征	72
三、单分子层的性质	74
四、有组织的多分子层集合体	81
第五章 双层、类脂黑膜 (BLM)	88
一、BLM 的形成、成分和稳定性	88
二、BLM 的光学和电学性质	91
三、BLM 的渗透率	96
第六章 泡囊	99

一、脂质体的制备	100
二、脂质体的形态和它们的组分	106
三、脂质体的相变	119
四、脂质体的电学性质	129
五、脂质体及其组分的分子动力学	133
六、底物与脂质体的相互作用及其在脂质体里的传送	142
七、人工合成的表面活性剂泡囊	147
第七章 主-客体系统	163
一、线性和大环型聚醚	163
二、环糊精	174
三、有关的大环化合物	182
第八章 聚电解质	187
一、聚电解质化学	187
二、聚电解质溶液的热力学	190
三、聚电解质理论	195
第九章 不同膜模拟剂的比较	200
一、膜模拟剂的性质	200
二、膜模拟剂提供的微环境	203
三、膜模拟剂中的增溶作用和组织作用	205
四、膜模拟剂的选择	208

第二部分 膜模拟剂的应用

第十章 酶和膜模拟剂	209
一、作为酶模型的膜模拟剂	210
二、膜模拟体系中的酶	229
第十一章 反应性控制与合成的应用	257
一、胶束及有关体系中反应性的动力学处理	257
二、反应途径的变更	265
三、立体化学的变更	276
四、同位素富集	291
五、合成方面的应用	296
第十三章 膜模拟体系中的太阳能转换	299

一、光化学能量贮存和转换的原理.....	299
二、人工光合作用.....	302
三、利用表面活性剂泡囊在能量和电子传递及电荷分离方面的潜力	304
第十四章 各具特色的应用.....	310
一、药物封装	310
二、分析化学	313
三、其它应用	313
参考文献.....	315
索引.....	383

第一部分 膜模拟剂的特征

第一章 引言

生物膜为我们提供了大小、形状和微环境都一定的单元。它们把活的物质组织到一个细胞里,造成了一种流动的二维基体,并且可控制溶质的输运。细胞的种种功能,像识别、融合、胞吞、胞泌、细胞间相互作用、激发性、易位、输运和渗透等都是以膜为媒介的过程。较高级的组织含有细胞内膜,它具有特殊的功能 (Jain 和 Wagner, 1980; Bittar, 1980)。

植物和动物的细胞膜一般是由 40—50% 的类脂和 50—60% 的蛋白质组成的。类脂和蛋白质的类型以及它们之间的比例可以有很大的变化。类脂和蛋白质在膜中的排列分布以 Singer 和 Nicolson (1972) 提出的流体镶嵌模型为最好。按照这个模型,由磷脂和糖脂构成双分子层,其表面和内部都结合了一些蛋白质(图 1.1),它起着渗透屏障的作用。分子在膜平面内可横向地自由扩散。这常常导致局部有序化并形成分隔开的区域(domain)。分子在膜基体中有各式各样的运动,类脂可发生转动和链节运动、形成扭接、以及从一个界面突然转向反方向而到另一界面的触发转移(flip-flop)。类脂由一个疏水部分,一般是一个脂肪族双链,磷酸酯或羧酸酯的极性基头以及能形成氢键的中间区所组成(图 1.1)。

有关膜结构的许多化学知识,我们是通过研究模型而得到的 (Khorana, 1980)。表面活性剂单分子层 (Gaines, 1966; Goddard, 1975; Gershfeld, 1976) 和双分子层 (Tien, 1974), 以及磷脂泡囊 (Bangham, 1968; Tyrrell 等, 1976; Chapman, 1980;

Quinn 和 Chapman, 1980) 常被用作膜模型。但是应该认识到, 还没有一个模型是完美到能如实地模拟出复杂膜集合体的各个方面的。例如, 已认识到脂质体与生物膜之间有着重要区别 (Conrad 和 Singer, 1979)。利用吸湿的解吸作用, 他们发现小的两亲分子与各种细胞膜的结合微不足道。反之, 同样的两亲分子与磷脂泡囊的相互作用却有可观的结合常数。这种差别可归结为膜中存在大的内压, 从而妨碍了吸收两亲分子。膜中存在的蛋白质整体对产生这种内压至少负有部分责任。不含蛋白质的类脂泡囊就没有内压, 因而不能阻止与表面活性剂的结合 (Conrad 和 Singer, 1979)。因此, 以膜模型为基础所确定的许多生物物理性质与未受损害的膜可能没有多少关系。

但是研究膜模型有一个更重要的目的, 即以在比较简单的体系中模拟膜为媒介的过程作基础, 开发这种新颖化学的实际应用。

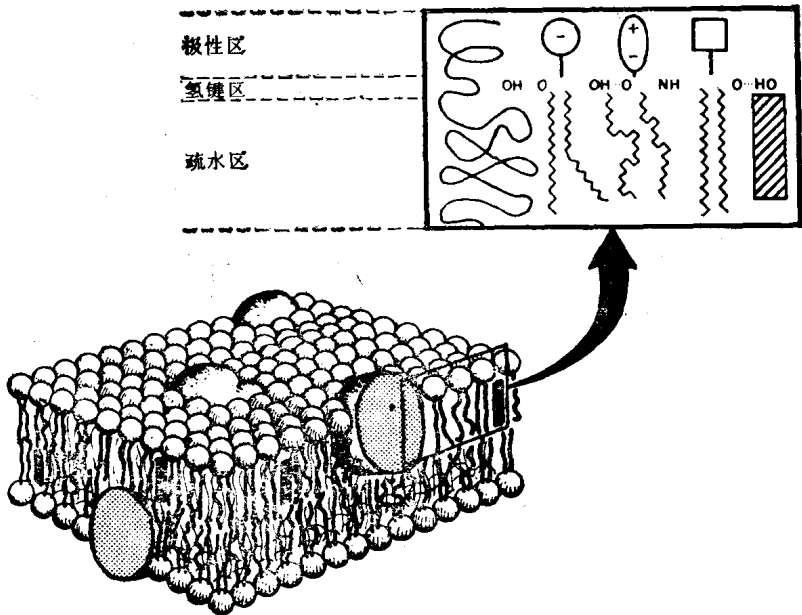


图 1.1 细胞膜的流体镶嵌模型(取自 Fendler, 1980),

并无必要去依样画葫芦地复制大自然。我们可以利用胶束、单分子层、双分子层、泡囊、主-客体系和聚离子这些统称为膜模拟剂的物质来组成底物、改变微环境和反应性、以及用作载体。胶束、单分子层、双分子层和泡囊可由易于得到、易于提纯、成分确定的表面活性剂形成。膜模拟剂已经应用于反应性控制、光化学太阳能的转换和贮存、分子的识别和输运、药物胶囊化、以及为底物和酶提供独特的环境。在第十至十四章中将着重介绍膜模拟剂的这些应用。第二至九章则总结了各种膜模拟剂的性质。

第二章 水中的表面活性剂

在水中许多表面活性剂分子动态缔合形成胶束,关于它们的性质在近期的著作和评论中已有详尽的论述 (Schick, 1967; Shinoda, 1967; Elworthy 等, 1968; Jungermann, 1970; Mukerjee 和 Mysels, 1971; Berezin 等, 1973; Bunton, 1973, 1979; Tanford, 1973; Fendler 和 Fendler, 1975; Frank, 1975; Linfield, 1976; Fisher 和 Oakenfull, 1977; Menger, 1977, 1979a; Mittal, 1977, 1979; Kalyanasundaram, 1978; Goodman 和 Walker, 1979; Brown, 1979; Sudhölter 等, 1979; Wennerström 和 Lindman, 1979a; Lindman 和 Wennrström, 1980)。本章只是一个扼要的总结,主要讨论决定胶束用作膜模拟剂的原理,同时也着重介绍近期的进展和将来的潜力。

一、胶束化作用和临界胶束浓度

表面活性剂通常也叫作去污剂,是一些由性质截然不同的疏水和亲水部分构成的两亲分子。其极性基头的化学结构决定了表面活性剂可以是中性的、阳离子的、阴离子的或两性离子的。它的非极性部分可以是长度不同的碳氢链,可能含不饱和键,也可能是由两个或更多个链所组成。表面活性剂上还结合有官能团。图 2.1 是一些典型表面活性剂的结构。

表面活性剂水溶液的物理性质在一个窄的浓度范围内有突变。这种突变与聚集体的形成相应,并可用来确定临界胶束浓度,即 CMC。IUPAC (国际纯粹与应用化学家协会) 已规定了在胶束化学中使用的一些术语 (IUPAC, 1972)。测定 CMC 的方法很多 (Fendler 和 Fendler, 1975)。用不同方法测得的 CMC 值

稍有差别。近来的工作表明正电子湮没法是检测相变、测定 CMC 的极灵敏方法 (Jean 和 Ache, 1978; Ache, 1979; Jean 等, 1979)。在正电子和电子结合中形成的中性正电子以单重态和三重态存在 (Ache, 1979)。三重态正电子的发射强度和寿命对相变敏感。由于这些物种是中性的, 其量又微不足道, 故体系实际上未受干扰。图 2.2 是典型的正电子三重态发射强度与表面活性剂浓度的关系。Mukerjee 和 Mysels (1971) 曾汇编了 1966 年底以前文献报道的表面活性剂的 CMC 值, 并评价了测定时所用的不同方法。表 2.1 列出最常用的表面活性剂的 CMC 值。

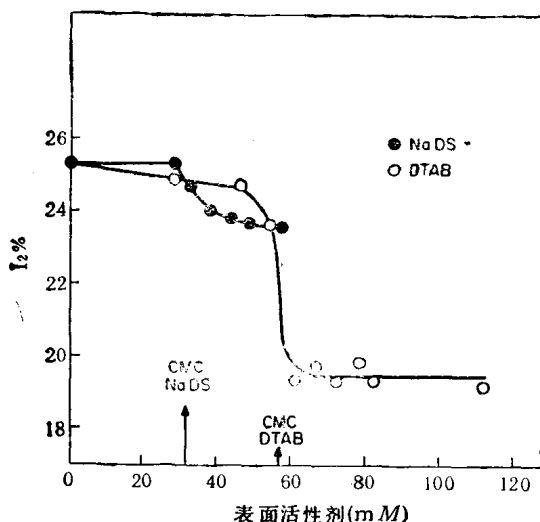
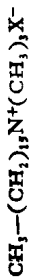


图 2.2 正电子三重态的发射强度与十烷基硫酸钠 (NaDS) 和十烷基三甲基溴化物 (DTAB) 水溶液浓度的关系 (Jean 和 Ache, 1978)。

CMC 值与碳氢链的疏水性、表面活性剂的净电荷、极性头和反离子的性质、外加电解质的类型和浓度等都有关系。CMC 还受温度、压力以及外加增溶物的影响。最后一点在涉及胶束的实验中必须考虑到, 加进增溶物, 一般会使 CMC 降低 (Mukerjee 和 Mysels, 1971)。作为一级近似, 可假定增溶物和聚集的表面活性剂之间是理想混合。据此, 可预期 CMC 值将随一个正比于增溶物



十六烷基三甲铵卤化物, CTAB, CTACl



$x = 1$; $\text{M} = \text{Na}$ 十二烷基硫酸钠, SDS

$x = 1$; $\text{M} = \text{Ag}$ 十二烷基硫酸银 AgDS

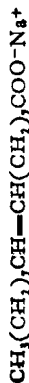
$x = 2$; $\text{M} = \text{Cu}$ 十二烷基硫酸铜, Cu(DS)₂

$x = 2$; $\text{M} = \text{Co}$ 十二烷基硫酸钴, Co(DS)₂

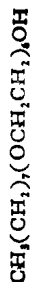
$x = 2$; $\text{M} = \text{Ni}$ 十二烷基硫酸镍, Ni(DS)₂



十六烷基硫酸钠, SHS



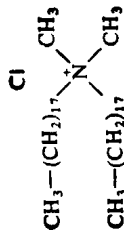
油酸钠



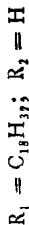
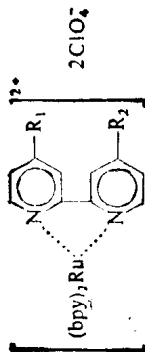
聚氧乙烯(6)醇



1,1'-双十八烷基-4,4'-联吡啶,



双十八烷基二甲基氯化铵, DODAC



(N-十八烷基-2,2'-联吡啶)-双

(2,2'-联吡啶)钌 (II)²⁺



(N,N'-双十八烷基-2,2'-联吡

啶-双(2,2'-吡啶)钌(II)²⁺



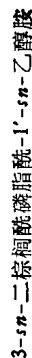
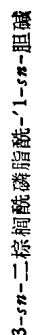
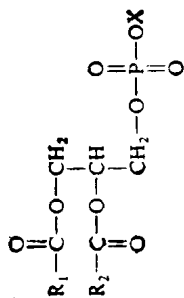
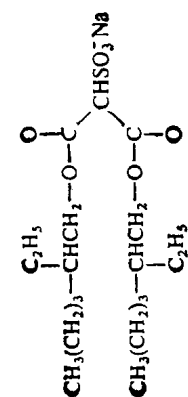
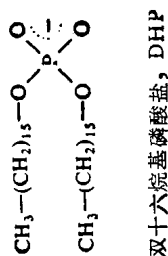


图 2.1 典型的表面活性剂的结构。



双十六烷基磷酸盐, DHP

表 2.1 25℃ 时表面活性剂的 CMC 值

表 面 活 性 剂	CMC (M) ¹⁾
阳离子	
十烷基溴化铵	5.0×10^{-3}
十二烷基氯化铵	1.5×10^{-2}
十二烷基三甲基溴化铵	1.5×10^{-2}
十二烷基吡啶溴化物	1.1×10^{-2}
十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)	9.2×10^{-4}
阴离子	
癸酸钠	9.4×10^{-2}
十二酸钠	2.4×10^{-2}
十二烷基硫酸钠 (SDS)	8.1×10^{-3}
十二烷基硫酸铜 (II)	1.2×10^{-3}
两性离子	
3-(二甲基十二烷基胺基)-丙烷-1-磺酸盐 (DDAPs)	1.2×10^{-3}
N-十二烷基-N,N-二甲基甘氨酸	1.8×10^{-3}
非离子	
聚氧乙烯(6)辛醇	9.9×10^{-3}
聚氧乙烯(9.5)辛基酚 (Triton X-100)	3.0×10^{-4}
聚氧乙烯(15)壬基酚 (Igepal CO-730)	2.0×10^{-4}
聚氧乙烯(20-24)十六醇 (Cetomacrogol)	7.7×10^{-5}

在胶束中的摩尔分数的因子而减小。但是当增溶物浓度较高或使表面活性剂单体之间的疏水缔合减弱时, 则与理想混合的偏离就明显了。当然, 疏水相互作用的减弱将导致胶束稳定性下降, 从而使 CMC 增大。至于离子型胶束, 情形就更加复杂。一方面, 高浓度的增溶物会使离子强度减小, 因而使 CMC 增大。另一方面, 它们使胶束体积增大, 从而降低了极性基头的电荷密度。因为胶束化作用是由表面活性剂碳氢链之间的疏水吸引所驱动, 而为极性基头之间的排斥所抵制的 (Tanford, 1973); 底物增溶降低了电荷密度, 也降低了反胶束化作用的趋势。

直到近期 (Fendler 和 Fendler, 1975), 多数胶束水溶液的应用只限于偏离 CMC 附近不大的区域。一些有意思的效应是在

1) 1M = 1mol/L. —译者注