

编 号

江南大学

本科生毕业设计（论文）

题目： 含硒表面活性剂囊泡的构筑

与性质研究

化学与材料工程 学院 应用化学 专业

学 号 1050115220

学生姓名 陈育明

指导教师 刘雷锋 教授

二〇一九年六月

摘要

复杂网络的研究可上溯到 20 世纪 60 年代对 ER 网络的研究。90 年后代随着 Internet 的发展，以及对人类社会、通信网络、生物网络、社交网络等各领域研究的深入，发现了小世界网络和无尺度现象等普适现象与方法。对复杂网络的定性定量的科学理解和分析，已成为如今网络时代科学的一个重点课题。

关键词：开关表面活性剂；硒；氧化还原；囊泡

ABSTRACT

Lore ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Ut purus elit, vestibulum ut, placerat ac, adipiscing vitae, felis. Curabitur dictum gravida mauris. Nam arcu libero, nonummy eget, consectetuer id, vulputate a, magna. Donec vehicula augue eu neque. Pellentesque habitant morbi tristique senectus et netus et malesuada fames ac turpis egestas. Mauris ut leo. Cras viverra metus rhoncus sem. Nulla et lectus vestibulum urna fringilla ultrices. Phasellus eu tellus sit amet tortor gravida placerat. Integer sapien est, iaculis in, pretium quis, viverra ac, nunc. Praesent eget sem vel leo ultrices bibendum. Aenean faucibus. Morbi dolor nulla, malesuada eu, pulvinar at, mollis ac, nulla. Curabitur auctor semper nulla. Donec varius orci eget risus. Duis nibh mi, congue eu, accumsan eleifend, sagittis quis, diam. Duis eget orci sit amet orci dignissim rutrum.

Nam dui ligula, fringilla a, euismod sodales, sollicitudin vel, wisi. Morbi auctor lorem non justo. Nam lacus libero, pretium at, lobortis vitae, ultricies et, tellus. Donec aliquet, tortor sed accumsan bibendum, erat ligula aliquet magna, vitae ornare odio metus a mi. Morbi ac orci et nisl hendrerit mollis. Suspendisse ut massa. Cras nec ante. Pellentesque a nulla. Cum sociis natoque penatibus et magnis dis parturient montes, nascetur ridiculus mus. Aliquam tincidunt urna. Nulla ullamcorper vestibulum turpis. Pellentesque cursus luctus mauris.

Keywords: Switchable Surfactant, Selenium, Redox, Vesicle

目 录

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 刺激响应型表面活性剂	1
1.2.1 可分解型表面活性剂	1
1.2.2 开关型表面活性剂	2
1.3 含硒表面活性剂	6
1.4 囊泡	6
1.4.1 囊泡的制备方法	7
1.4.2 囊泡的应用	8
1.5 立题依据和研究内容	8
1.5.1 立题依据	8
1.5.2 研究内容	9
第2章 实验部分	11
2.1 实验仪器与试剂	11
2.2 含硒表面活性剂的制备	11
2.2.1 合成路线	11
2.2.2 实验方法	11
2.2.3 表征方法	12
2.3 复配囊泡的构筑	12
2.4 囊泡的性质研究	13
2.4.1 不同摩尔比	13
2.4.2 稳定性	13
2.4.3 不同浓度	13
2.4.4 氧化还原响应	13
第3章 实验结果与讨论	15
3.1 含硒表面活性剂的表征与分析	15
3.1.1 SDSePS 的结构表征与分析	15
3.1.2 SBSeUS 的结构表征与分析	16
3.2 阴阳离子表面活性剂囊泡的性质	18
3.2.1 不同摩尔比复配	18
3.2.2 囊泡稳定性	18
3.2.3 不同浓度	18
3.2.4 氧化还原响应	18
3.3 本章小结	20
第4章 结论与展望	25
4.1 结论	25
4.2 不足之处及未来展望	26

目录

参考文献	27
致 谢	31

第1章 绪论

1.1 引言

表面活性剂 (surfactant, surface active agent) 是一种能够溶于水且可使水的表 (界) 面张力显著降低的物质，传统上认为表面活性剂是在很低浓度下仍可显著降低液体表 (界) 面张力的物质，现在一般认为只要在较低浓度下可以显著改变表面性质的物质即可划归表面活性剂的范畴。

表面活性剂分子一般由两部分构成：一部分为疏水（亲油）的非极性基团，通常为八个碳以上的烃链；另一部分为亲水的极性基团，例如羧基、羟基、磺酸基、季铵基等。表面活性剂分子既亲水又亲油，故被称为两亲分子，最典型的例子是肥皂，具有增溶、润湿等作用。表面活性剂因其乳化、润湿、增溶等优良作用而被广泛用于如原油回收、土壤修复、乳液聚合、药物制备等领域^[1]。

1.2 刺激响应型表面活性剂

一般情况下，表面活性剂大多具有性能稳定的特点，但在大多数情况下，它只需在某一阶段起作用，之后反而会产生分离困难；另一方面，表面活性剂一般不参与化学反应，直接排放既是一种浪费，同时给环境带来压力^[1]。因此先后发展了多样触发机制的可分解型表面活性剂 (cleavable surfactants) 和开关型表面活性剂 (switchable surfactants)。

1.2.1 可分解型表面活性剂

为应对传统表面活性剂生物降解速率慢及其引起的环境问题，人们开始关注于可分解表面活性剂，设想通过在分子内嵌入易断裂化学键以提高生物降解速率（尽管研究中的高效催化降解不完全代表实际中微生物也能够高效地降解）^[2]，此类可分解表面活性剂在酸碱、光照、加热、酶催化等条件下能够促发分解^[3]。传统表面活性剂一般相对稳定，早在可分解表面活性剂的概念开始发展之前，季铵酯类表面活性剂早已被用作纺织品柔软剂，这便是典型的可分解表面活性剂。此外，十二烷基硫酸钠能够进行自催化降解、脂肪酸聚氧乙烯酯这一表面活性剂应当在中性或弱碱性条件下使用、羧基类表面活性剂在酸性条件会分解这些可分解表面活性剂的分解条件均被人们加以应用^[2]。

对于可分解表面活性剂，其催化分解的手段主要包括：酶、酸、碱、UV 光照、臭氧以及加热等。可分解表面活性剂主要包含对酸不稳定类（缩醛类、缩酮类、原酸酯类及硅氧烷基表面活性剂）、对碱不稳定类（季铵酯、甜菜碱酯、单烷基（醚）碳酸酯）以及对 UV-光照、热及臭氧不稳定的各类表面活性剂^[2-5]。

发展可分解表面活性剂最初是面向解决传统表面活性剂难以生物降解带来的环境问题，这一方面已有 PPS、ProteaseMAX、RapiGest SF 等商品化洗涤产品。此外，可分解型表面活性剂亦可用于用于乳液破乳、纳米粒子及聚合物制备的模板剂^[6]、膜蛋白的质谱分析^[7] 及胶束电动色谱^[8]、囊泡药物装载及释放^[9] 等方面。但与此同时，化学或酶催化降解的可分解表面活性剂或是并不能完全适应于微生物降解^[2]，或是降解速率有待提高，更重要的是可分解表面活性剂的分解过程具有不可逆性^[6]。

1.2.2 开关型表面活性剂

20世纪80年代以来，开始发展出各种触发机制的开关表面活性剂（switchable surfactants），用于可逆地调控表面活性剂性质。例如，需要聚合物乳胶悬浮液在储存运输过程中保持稳定，但当其被施工涂刷到物体表面之后，就需要对针对悬浮液“稳定”的性质进行“关闭”，这显然是开关表面活性剂的优点^[10]，同时这种性质上的“关闭”是可以恢复的，这也是相较于可分解型表面活性剂的独到优势。例如，非离子表面活性剂就是一类传统的温度开关表面活性剂，当温度上升，其亲水性降低、表面活性降低，但当温度恢复时其性质亦恢复。根据这些刺激响应的方式，可以将开关表面活性剂分为：光开关、磁开关、温度开关、酸碱开关、CO₂开关以及氧化还原开关和酶开关表面活性剂^[1]。

(1) 光开关表面活性剂

光开关表面活性剂在非极性疏水尾链或极性亲水头基中具有适当的显色基团^[11]。根据所需光照条件可将光开关表面活性剂分为两类：一类是稳定的，利用不同波长的光可调节表面活性剂的表面活性；另一类是不稳定的，只有用连续光照才能够实现其表面活性的转变。

根据表面活性剂分子在转变中的变化特点，可以将光开关表面活性剂分为顺反异构型、裂解-聚合型以及极性变化型开关表面活性^[11,12]。顺反异构型开关表面活性剂是研究较早的光开关表面活性剂，其主要结构有偶氮苯类、二苯乙烯类以及烷基苯乙烯衍生物等。异构型光开关表面活性剂的代表型结构见图1-1^[11,13-15]。

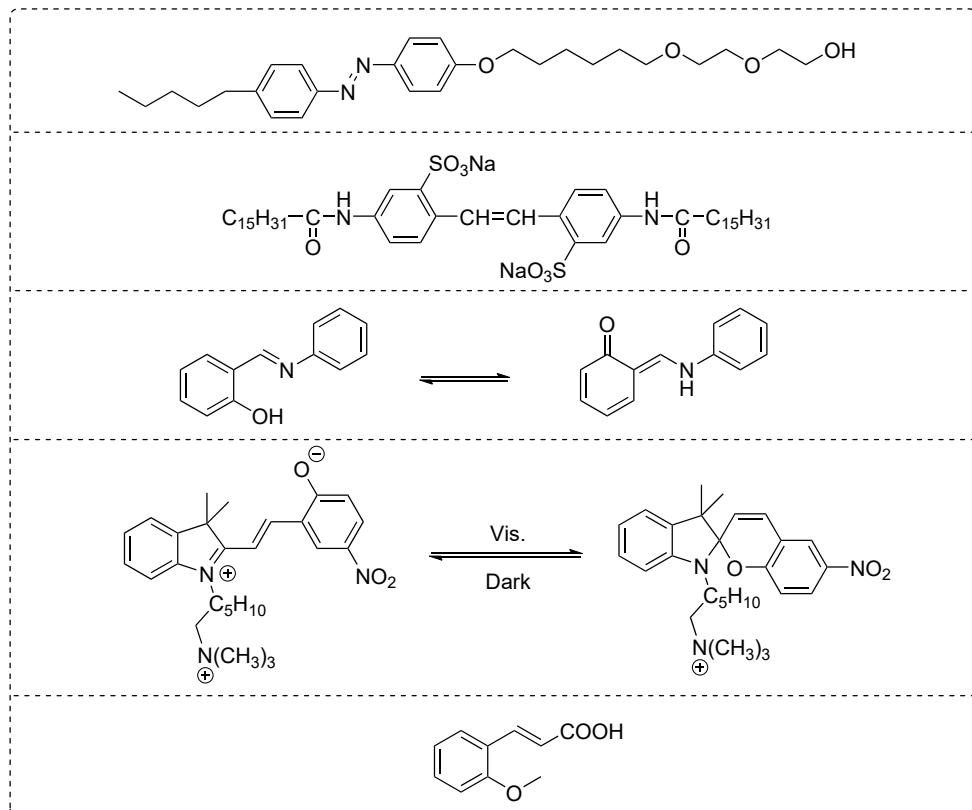


图 1-1 异构型光开关表面活性剂代表结构^[11,13-15]

其中，偶氮型光开关表面活性剂研究较早，应用较广，但是一些光敏型表面活性剂^[16]如偶氮类分解型及光照不可逆型的表面活性剂当属于刺激响应型表面活性剂，确切地分类应不属于开关型表面活性剂。刘清斌在其硕士论文中对光敏型表面活性剂做了总结。

光开关表面活性剂在生物医药、环境修复及减阻传热等方面具有应用价值^[16]，其中关于偶氮类光致异构化的表面活性剂研究较多，Chen 等^[17]采用偶氮类阳离子表面活性剂 BTAEAzo 实现绿色化的泡沫染整工艺。

除光开关表面活性剂之外，还可以使用具有光刺激响应分子与表面活性剂作用，构成具有光刺激响应的体系。Zhao 等^[18]将反式邻甲氧基肉桂酸与 N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物 (C16MPB) 在碱性条件下自组装为粘弹性蠕虫状胶束，经 UV 光照后反式邻甲氧基肉桂酸构型转变，从而使体系转变成球形或棒状胶束，见图 1-2。

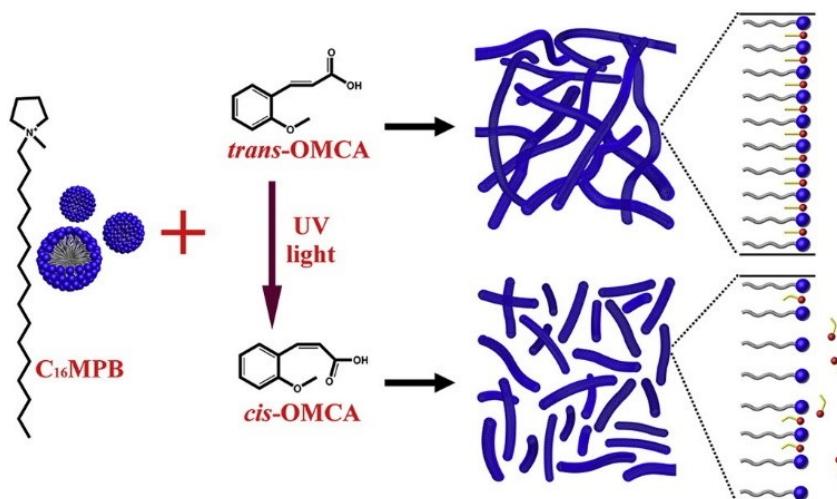


图 1-2 N-甲基-N-乙基吡咯烷溴化物 (C16MPB) 与邻甲氧基肉桂酸构建的光刺激响应性体系^[18]

(2) 磁开关表面活性剂

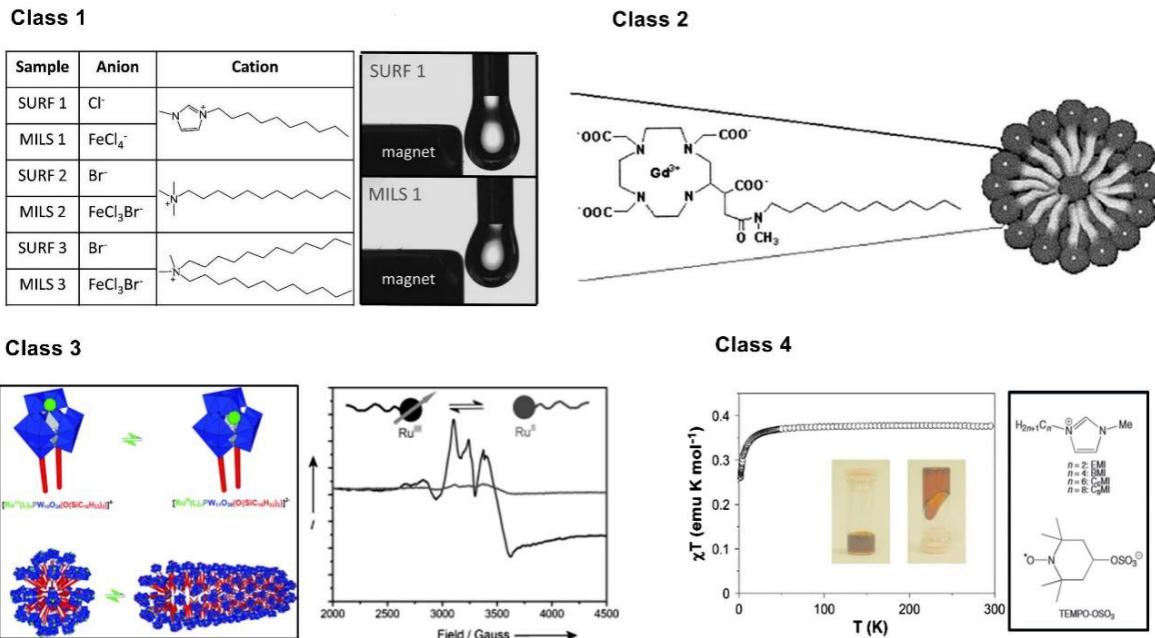
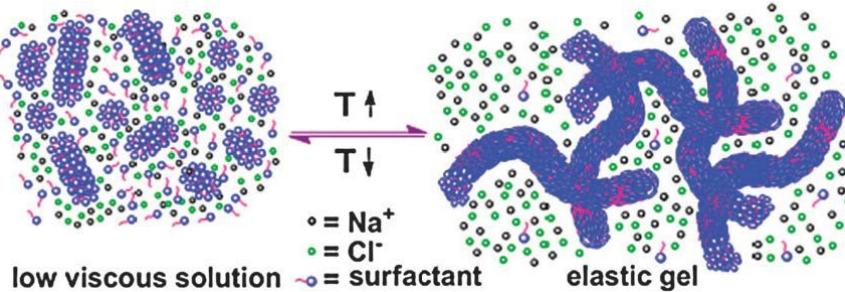
磁开关表面活性剂主要为含有磁响应结构，包含离子液体、螯合型以及多金属氧酸盐表面活性剂，此外，磁性有机分子表面活性剂是有待发展的新一类磁表面活性剂^[19]，磁响应表面活性剂可用于蛋白质分离、水处理以及环境修复^[19]等方面。主要类别磁响应表面活性剂见图 1-3。

(3) 温度开关表面活性剂

非离子型表面活性剂是典型的温度开关表面活性剂，随温度升高其亲水性会逐渐下降，至浊点时其亲水性显著降低，表面活性变差，而当温度降低后其又可恢复表面活性。Chu^[21]等以棕榈酰氨基磺基甜菜碱 (PDAS) 为表面活性剂制备了一种具有温度响应的凝胶，在 30 °C 时形成球状或短棒状胶束，在 40 °C 时则形成网络蠕虫状胶束¹⁻⁴，这是由于加热时疏水部分溶解度降低，从而形成网状交联凝胶。

(4) 酸碱开关表面活性剂

酸碱开关表面活性剂，亦即 pH 开关表面活性剂，此类表面活性剂通常含有羧酸、脒基、胍基等酸性或碱性基团，在 pH 发生变化时，这些基团接受或给予质子，导致表

图 1-3 主要类别的磁开关表面活性剂^[19,20]图 1-4 应用温度开关表面活性剂的可转换温感凝胶^[21]

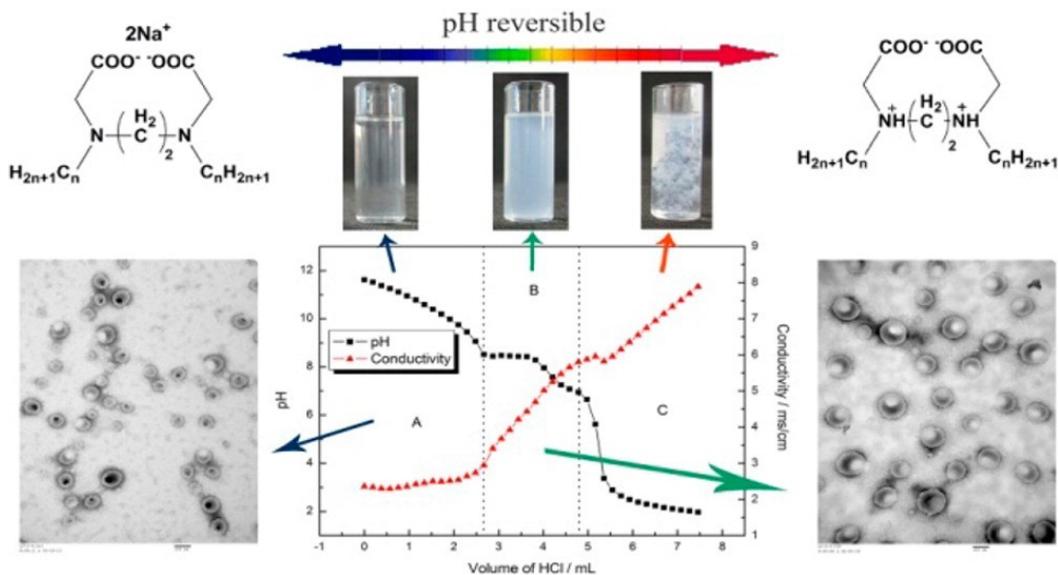
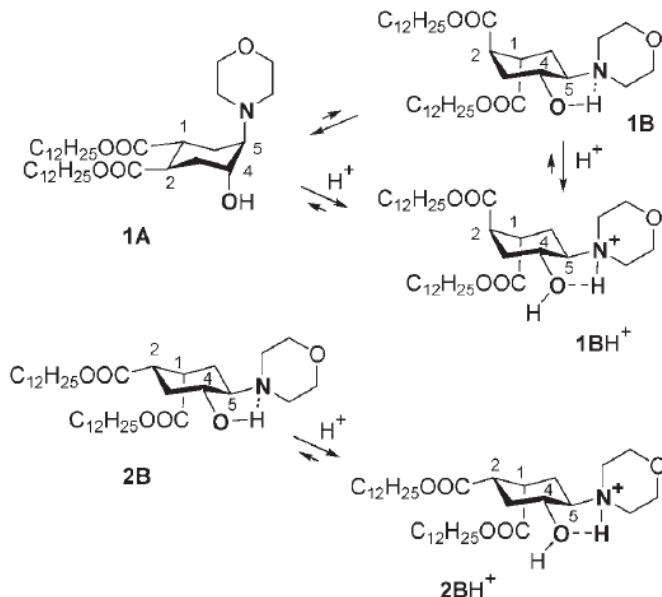
面活性剂的亲疏水性发生变化，从而调控表面活性剂的表面活性^[15]。Lv 等^[22]合成了一类酸碱开关 Gemini 表面活性剂，通过调控 pH 可实现制备的乳液在 O/W 乳液和 W/O 乳液之间转变，图 1-5。

除通过 pH 调节表面活性剂的亲疏水性改变体系性质外，Brazdova^[12,23]等制得脂质体表面活性剂，通过 pH 控制分子构象发生转换作为开关，见图 1-6。

(5) CO_2/N_2 开关表面活性剂

CO_2 型开关表面活性剂其作用原理在本质上和酸碱开关表面活性剂类似，利用 CO_2 气体的弱酸性，随着 CO_2 的通入和排出，体系的 pH 发生变化，从而引起体系内可离子化基团的质子化或去质子化，导致表面活性剂亲疏水性发生变化，进而影响体系的表面活性。迄今为止， CO_2 开关型表面活性剂主要包括脒/ CO_2 体系、胍/ CO_2 体系以及胺/ CO_2 体系^[24]。

CO_2 型开关表面活性剂采用 CO_2 作为调控手段，相比其他调控手段而言，具有价格便宜、无毒无害且易于脱除等优点^[10]，可应用于重油输送、土壤清洗、油砂分离及乳化聚合^[10]。同可分解表面活性剂一样，早在开关表面活性剂概念提出之前， CO_2 型开关表面活性剂已投入使用，Moore 和 Lefevre 采用 CO_2 作为丁二烯/苯乙烯乳液聚合的开关表

图 1-5 pH 开关表面活性剂控制的乳液类型转变^[22]图 1-6 pH 触发的氨基环己醇衍生物脂质构象变化^[23]

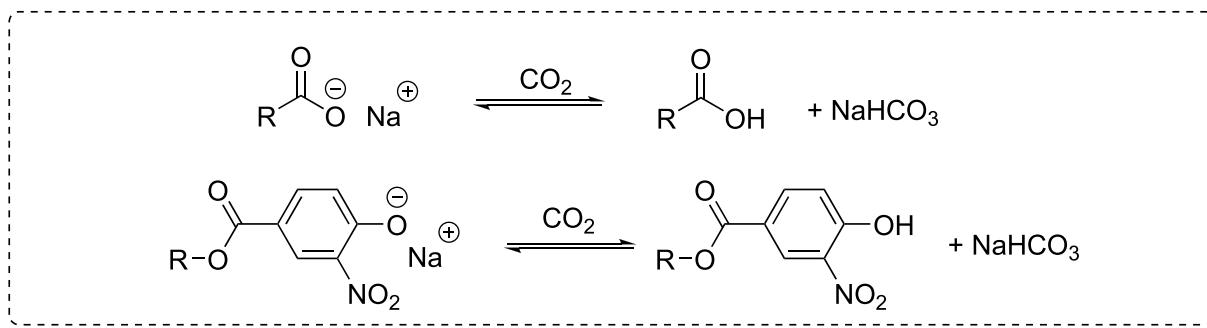
面活性剂，见图 1-7(a)，其中式左化合物具有乳化作用而式右化合物不具有乳化作用。

2006 年，Jessop 课题组^[25]提出一类脒类化合物可用于CO₂开关表面活性剂，见图 1-7(b)。此外，三级胺也可用于CO₂开关表面活性剂，但一级、二级胺则因为形成氨基甲酸酯在开关表面活性剂应用中有所难度^[10]。

(6) 氧化还原开关表面活性剂

氧化还原型开关表面活性剂主要采用电化学方法或化学手段改变表面活性剂分子结构，从而达到调整表面活性的目的。其中，前者研究最早且较为成熟的是二茂铁基表面活性剂，其包含阳离子-两性离子可逆转换和阴离子-两性离子可逆转换两类^[12]。图 1-8 中前者是一类二茂铁基表面活性剂。但二茂铁基开关表面活性剂所需使用的二茂铁基团价格对该类表面活性剂的广泛使用有所限制。

此外，甲基紫类结构，即联吡啶类结构的表面活性剂也是一类良好的氧化还原型开



(a) Moore 和 Lefevre 采用的丁二烯/苯乙烯乳液聚合可调控乳化剂

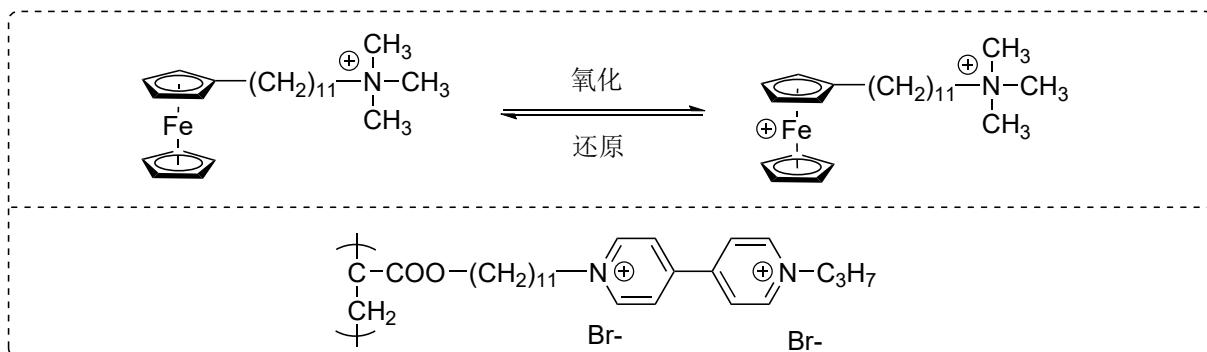
(b) Jessop 课题组提出的 CO_2 开关表面活性剂图 1-7 早期应用及研究的 CO_2 型开关表面活性剂

图 1-8 电化学方法实现的氧化还原开关表面活性剂

关表面活性剂，但此类表面活性剂毒性高，如氯化二甲基联吡啶（即百草枯主要成分，一种高毒植物农药）。

除电化学方法实现的氧化还原开关表面活性剂外，含二硫键结构的表面活性剂可在含巯基试剂作用下断裂，从而改变分子结构。

1.3 含硒表面活性剂

含硒表面活性剂是一类新型的氧化还原型开关表面活性剂，2010 年 Zhang Xi 等^[26,27]首次报道了一种含硒阳离子表面活性剂，利用其与具有羧酸根的两亲嵌段共聚物进行自组装，形成具有氧化响应性的胶束，之后其课题组报道了多例利用硒原子实现的具有氧化还原刺激响应性的胶束体系，硒原子分别位于两亲嵌段共聚物内部和侧链。

2015 年 Liu X F 等^[28]报道了含硒磺基甜菜碱类表面活性剂，

1.4 囊泡

囊泡是一种由表面活性剂双分子层闭合而成的聚集体。双分子层内壁和外壁均为亲水头基，内腔充满水相，疏水尾链则被包裹在双分子层内部（反相囊泡在有机相中形成，其双分子层恰好翻转），囊泡一般是由这样的一层或多层双分子层闭合而成，一般

具有球形结构，此外还有椭球形、扁球形等。

囊泡是表面活性剂分子构成的聚集体结构中的一种，按照 Israelachvili 和 Mitchell 等人提出的临界堆积参数理论 (critical packing parameter theory)，可以通过表面活性剂分子的几何形状对其在水溶液中的聚集体进行预测：

$$p = \frac{v}{al} \quad (1-1)$$

式 1-1 中， p 为临界堆积参数， a 为亲水头基平均占据横截面积， l 为疏水链平均链长， v 为疏水链的体积。当 $p < 1/3$ 时一般形成球状胶束或不连续的立方相；当 $1/3 < p < 1/2$ 时易形成椭球形或棒状胶束；当 $1/2 < p < 1$ 时可形成囊泡、碟形胶束或层状相等不同曲率的双分子层结构；当 $p > 1$ 时会形成反相结构，见图 1-9 所示。

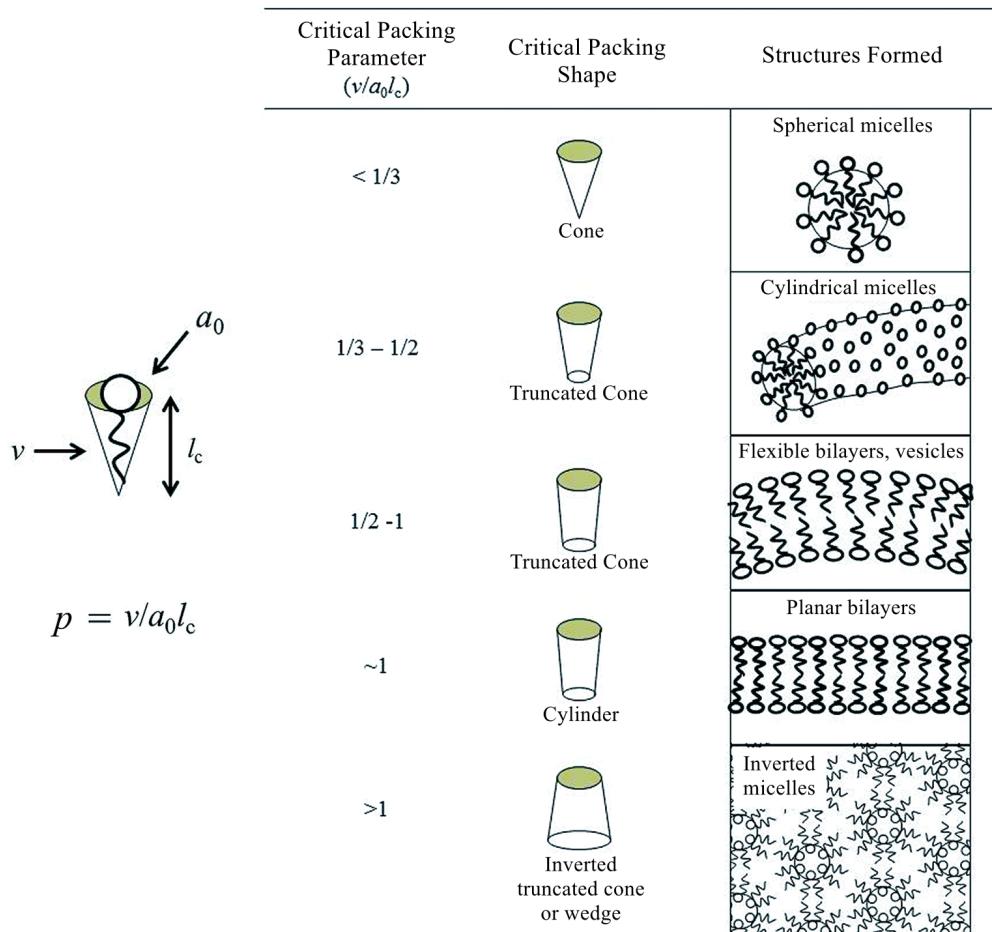


图 1-9 临界堆积参数理论预测的表面活性剂聚集体形态^[29]

囊泡显著区别于胶束等聚集体结构的一个特征是，具有囊泡结构的溶液在外观上呈现淡蓝色，并且囊泡属于各向异性的相，在偏光片下呈现双折射纹理，在显微镜中通常能够观察到马耳他十字花^[30]。

1.4.1 囊泡的制备方法

脂质体是发现和研究最早的囊泡体系，所不同的是其双分子层为磷脂双分子层，Stoeckenius 在 1959 年将磷脂在水中溶胀得到多层结构^[30]，后被证明是闭合的双分子层

结构。目前所说的囊泡一般指由表面活性剂分子构成，早期构筑囊泡常需要借助外力，如采用溶胀法、乙醚注射法、超声分散法、挤压法等，但是这些由外力制备的囊泡通常不稳定，所制备的囊泡容易解体^[30]。

20世纪80年代出，人们开始关注于囊泡的自发形成，1983年Ninham等人^[31]发现双十二烷基二甲基氢氧化铵(DDAOH)可以自发形成囊泡并且相当稳定，随后发现双十二烷基二甲基铵盐也可以自发形成囊泡。1989年Kaler等^[32]发现阴阳离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十六烷基三甲基对甲苯磺酸盐(CTAT)的混合体系能够形成自发囊泡，这打破了以往“阴阳离子表面活性剂因混合产生沉淀而不能混合使用”的观念，但是Kaler的研究体系中当阴阳离子表面活性剂浓度较高、链长相近或接近等摩尔量混合时依然产生沉淀，见图1-10。

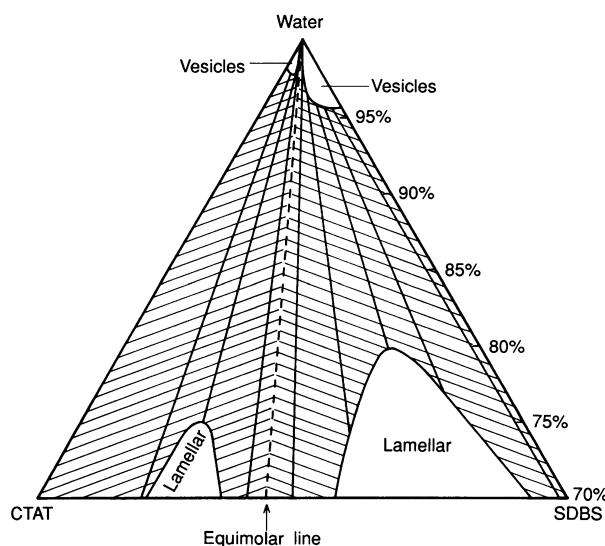


图 1-10 阴阳离子表面活性剂 SDBS 和 CTAT 混合体系的相图^[32]
(阴影区域代表沉淀)

一般认为，阴阳离子复配体系中囊泡相的形成是由于形成的阴/阳离子对降低可表面活性剂亲水头基的有效截面积所导致的^[30]。但同时也因为阴/阳离子对的形成造成聚集体表面电荷密度下降，从而使得在接近等摩尔量混合时体系不稳定，产生沉淀。

除阴阳离子表面活性剂复配体系外，……

1.4.2 囊泡的应用

囊泡可因其结构独特可用于生物膜模拟、软模板或微反应器、药物装载和靶向释放以及毛细管电动色谱等领域^[33]。

1.5 立题依据和研究内容

1.5.1 立题依据

开关表面活性剂及其自组装体系的智能响应行为是目前国内学界普遍关注的问题，而含硒表面活性剂的氧化还原响应灵敏、条件温和，在生命领域具有重要的应用前景；表面活性剂囊泡分子量相对较小，合成较为简单，受到外界刺激时反应较为迅速，复配时容易自发聚集生成稳定的囊泡。结合两者的优点，考虑通过氧化还原响应来控制

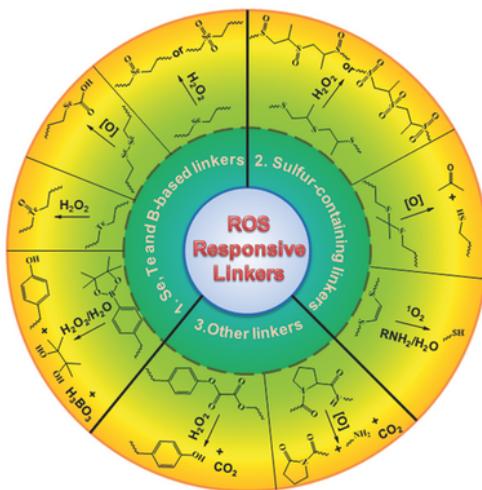


图 1-11 用于活性氧物种刺激响应性药物载体设计的代表性结构^[34]

含硒表面活性剂胶束和囊泡之间的转换，基于氧化还原刺激响应性囊泡在作为药物控制递送载体、微反应器、合成中空颗粒模板等领域有着很大的期许效用.

1.5.2 研究内容

本论文着重进行了含硒表面活性剂囊泡的构筑及其性质研究. 主要研究内容如下：

1. 合成两种含硒阴离子表面活性剂，提纯并表征确认其结构；
2. 提纯与阴离子表面活性剂复配的阳离子表面活性剂，将阴阳离子表面活性剂按不同摩尔比进行复配以构筑囊泡，采用动态光散射测试复配体系中的聚集体粒径；
3. 测试复配体系耐盐效果，选定复配囊泡体系，测试囊泡粒径随时间的变化关系，考察囊泡的稳定性；
4. 配置不同浓度的表面活性剂复配体系，测试其中囊泡的粒径变化关系；
5. 对囊泡体系进行氧化还原测试，考察其氧化还原响应性，包含氧化、还原所需时间；对还原后的体系进行粒径测试，探究与初试状态的变化；进行多次氧化还原循环，考察体系的刺激响应耐受性；
6. 对两种含硒表面活性剂的复配囊泡体系的性质进行对比.

第 2 章 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

表 2-1 实验仪器与试剂

仪器/试剂	规格/型号	生产厂家
硒	GR	阿达玛斯试剂
硼氢化钠	AR	上海化学试剂有限公司
1-溴代十二烷 1-溴代丁烷	CP	国药集团化学试剂有限公司
3-溴丙醇	GR	阿达玛斯试剂
11-溴-1-十一醇	GR	国药集团化学试剂有限公司
氯磺酸	CP	上海化学试剂有限公司
碳酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基三甲基溴化铵	CP	国药集团化学试剂有限公司
30% 过氧化氢	AR	上海化学试剂有限公司
亚硫酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
硫酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
超纯水	Simplicity® UV	美国 Merck Millipore
电子分析天平	JY2015	梅特勒-托利多有限公司
旋转蒸发器	RE-2000B	上海亚荣生化仪器厂
超声波清洗器	KQ-100B	昆山市超声仪器有限公司
超级恒温水浴	??	有限公司
核磁共振谱仪	AVANCE III HD 400MHz	瑞士布鲁克公司
液相色谱质谱联用仪	LCZ/2690 XE/996	美国沃特世公司
激光光散射仪	ALV/DLS/SLS-5022F	德国 ALV 公司

2.2 含硒表面活性剂的制备

2.2.1 合成路线

按图 2-1 所示合成路线制备两种含硒表面活性剂 3-十二烷基硒-1-丙基硫酸钠 (SDSePS) 和 11-丁基硒-1-十一烷基硫酸钠 (SBSeUS).

2.2.2 实验方法

称取 9.28 g (0.12 mol) 硒粉置于 500 mL 三口圆底烧瓶中，加入 75 mL 去离子水后在室温下搅拌 10 min；在冰浴条件下，缓慢滴加 75 mL 去离子水溶解的 9.73 g (0.25 mol) NaBH₄，过程中 N₂ 保护，反应体系逐渐变白，滴完后得到白色的悬浊液，在室温下反应 20 min；再次称取 9.28 g (0.12 mol) 硒粉加入，室温反应 15 min 后逐步升温至 70 °C，反应 20 min，此时体系为呈现棕红色；冷却至室温后滴加 280 mL 四氢呋喃 (THF) 溶解的 58.62 g (0.26 mol) C₁₂H₂₅Br，50 °C 下反应 18 h，停止反应，体系为两相，上层

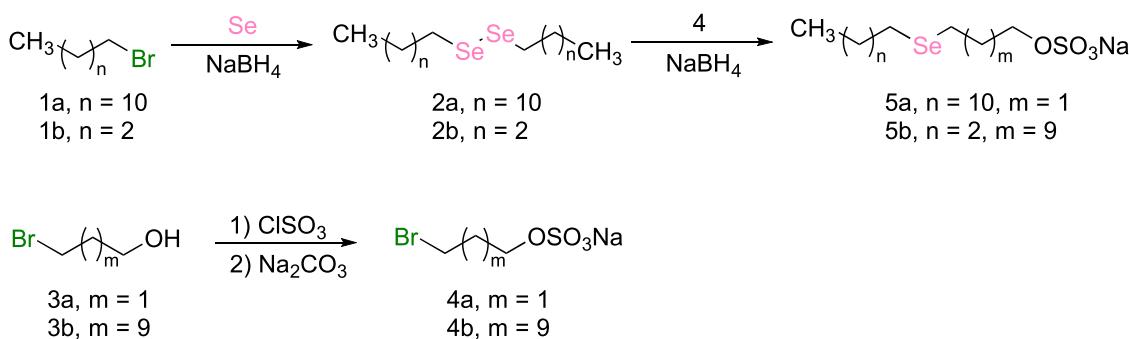


图 2-1 含硒表面活性剂的合成路线

有机相为黄色.

停止反应后处理，二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 萃取分液，无水硫酸钠干燥后减压抽滤，减压旋干溶剂，用乙酸乙酯热溶，低温重结晶三次后，真空干燥 12 h，得 40.82 g 黄色针状产物 DDSe，得率 71.60%.

称取 20 g (0.14 mol) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 置于 500 mL 四口圆底烧瓶中，加入 150 mL 干燥后的 CH_2Cl_2 ，冰浴下机械搅拌 10 min，缓慢滴加 19.5 g (0.17 mol) 氯磺酸 (ClSO_3H)，滴完后室温反应 30 min，再用饱和碳酸钠水溶液中和，保持体系 pH 为 8 到 9。停止反应后处理，减压旋干溶剂，热乙醇除盐，乙醇重结晶三次，真空干燥 12 h，得到 24.04 g 白色产物 BAS，得率 71.25%。

称取 15 g (0.03 mol) DDSe 置于 500 mL 三口圆底烧瓶中，加入 150 mL THF 充分搅拌，全程 N₂ 保护，冰浴下缓慢滴加 100 mL 去离子水溶解的 5.67 g (0.15 mol) NaBH₄，过程中体系逐渐变白，滴完室温反应 20 min，再滴加 100 mL 去离子水溶解的 16 g (0.66 mol) BAS，室温反应 24 h，此时体系仍为白色。

停止反应后处理，减压除去溶剂，热乙醇除盐，以乙酸乙酯:甲醇 = 5:1 为洗脱剂柱色谱分离，后乙醇重结晶，得 18.6 g 产物，得率 75.80%.

SBSeUS

2.2.3 表征方法

对所制备的含硒阴离子表面活性剂进行核磁氢谱和质谱测试，确认所得结构。

2.3 复配囊泡的构筑

(1) DTAB 的纯化

以无水乙醇和乙酸乙酯作为溶剂，在50℃下对十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)进行重结晶提纯，提纯两次，真空干燥后，密封保存。

(2) 阴阳离子表面活性剂复配

使用实验室自制超纯水分别配置一定体积的 5 mmol/L 和 10 mmol/L 的阳离子表面活性剂 DTAB 水溶液，同样方法配置两种浓度的含硒阴离子表面活性剂 SDSePS 和 SBSeUS 水溶液，然后使用 0.22 μm 的水系滤膜过滤上述溶液作为母液备用。

将阴离子和阳离子以不同摩尔比(1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1)进行复配,即使用上述母液按体积比快速混合,超声振荡后,置于30℃水浴中恒温12 h

后进行后续测试。

2.4 囊泡的性质研究

2.4.1 不同摩尔比

利用母液按摩尔比 1:9 至 9:1 配置不同摩尔比的囊泡体系，观察外观现象变化

2.4.2 稳定性

利用 DLS 测试囊泡粒径，其随时间的变化，另一方面加入 Na_2SO_4 测试囊泡的耐盐状况，该囊泡体系伪含盐 (NaBr) 囊泡体系，选择 Na_2SO_4 的原因是之后氧化还原

2.4.3 不同浓度

使用母液稀释得到 0.5 mmol/L、1 mmol/L、2 mmol/L、2.5 mmol/L、5 mmol/L、10 mmol/L 的阴阳离子表面活性剂溶液，分别按上步选定的摩尔比配置不同浓度的囊泡体系，静置 12 h，记录外观，利用 DLS 测试粒径

2.4.4 氧化还原响应

采用 H_2O_2 作为氧化剂， Na_2SO_3 作为还原剂，初步采用 1.2 被氧化剂进行氧化，氧化后使用薄层色谱监测氧化完全，DLS 测试体系内聚集体状况

加入 1.2 被还原剂进行还原，还原后测试 DLS 随时间的变化，测试还原时间，进行多个氧化还原循环

第3章 实验结果与讨论

3.1 含硒表面活性剂的表征与分析

3.1.1 SDSePS 的结构表征与分析

以 CD_3OD ($\delta = 3.31$) 为溶剂, 其中含有少量的 H_2O ($\delta = 4.87$)^[35], 对纯化后的样品进行 ^1H NMR 表征, 表征与分析结果如图 3-1 所示.

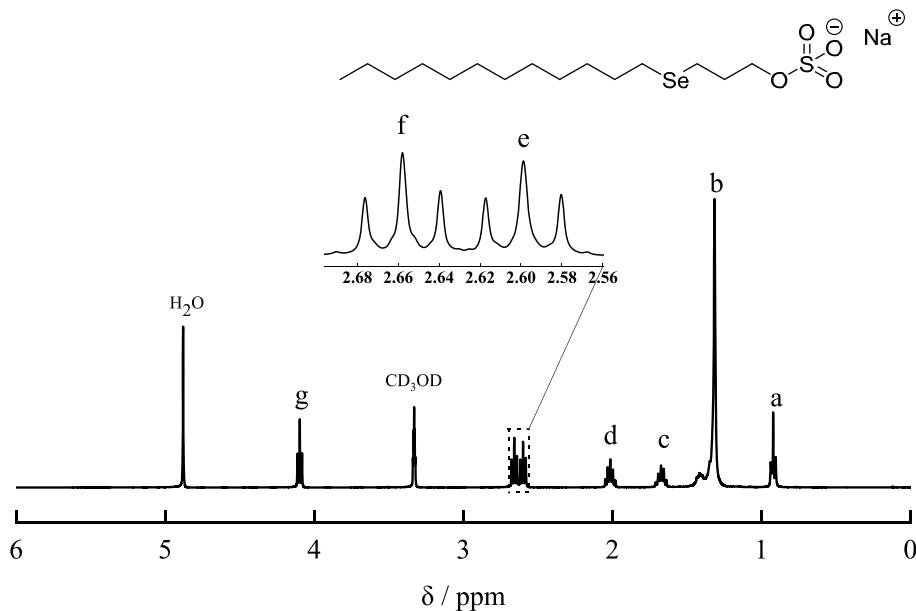


图 3-1 SDSePS 的核磁共振氢谱

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD , 图 3-1) δ 0.92 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.31-1.41 (overlap, 18H), 1.67 (m, 2H), 2.01 (m, 2H), 2.60 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 2.66 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.10 (t, $J=6.0$ Hz, 2H).

对 C₁₂SeAS 的核磁共振氢谱进行解析, 化学位移为 0.921 处的三重峰为 C₁₂SeAS 疏水尾端的甲基上的氢信号, 以其积分个数为 3 计算, 结果如表 2-5 所示, 实际总氢个数为 31.68, 理论氢个数为 31, 氢个数基本吻合; 如图 3-1 所示, e 处的两个三重峰氢信号为 Se 两端的亚甲基的氢信号, f 处亚甲基上的氢由于靠近极性头基 $-\text{SO}_4^-$, 出峰位置移动到 4.097, 各个氢信号的出峰位置与目标产物能够对应, 由此推断检测样品即为目标产物.

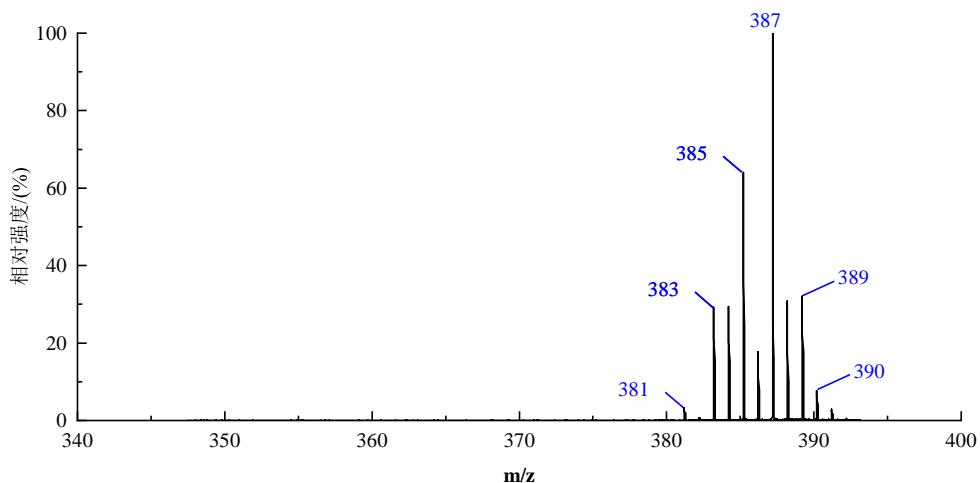


图 3-2 SDSePS 的质谱

HR-ESI-MS m/z 290.1422 [M -H] -(calcd 386.43 for $C_{15}H_{31}SO_4Se$).

3.1.2 SBSeUS 的结构表征与分析

以 CD_3OD ($\delta = 3.31$) 为溶剂, 其中含有少量的 H_2O ($\delta = 4.87$)^[35], 对纯化后的样品进行 1H NMR 表征, 表征与分析结果如图 ?? 所示.

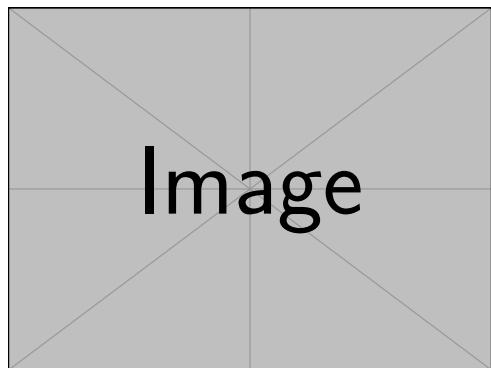


图 3-3 SBSeUS 的核磁氢谱

对 SDSePS 的核磁共振氢谱进行解析, 化学位移为 0.921 处的三重峰为 C12SeAS 疏水尾端的甲基上的氢信号, 以其积分个数为 3 计算, 结果如表 2-5 所示, 实际总氢个数为 31.68, 理论氢个数为 31, 氢个数基本吻合; 如图 2-7 所示, e 处的两个三重峰氢信号为 Se 两端的亚甲基的氢信号, f 处亚甲基上的氢由于靠近极性头基 (SO_4^-), 出峰位置移动到 4.097, 各个氢信号的出峰位置与目标产物能够对应, 由此推断检测样品即为目标产物.

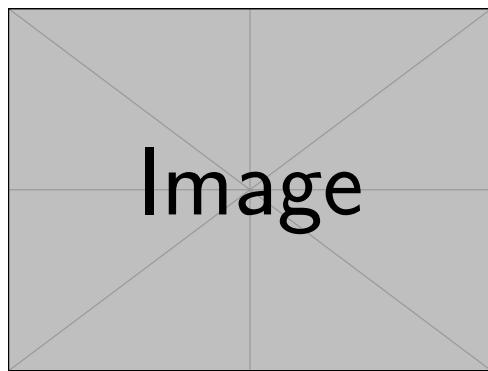


图 3-4 SBSeUS 的质谱



图 3-5 SDSePS/DTAB 不同浓度复配囊泡外观

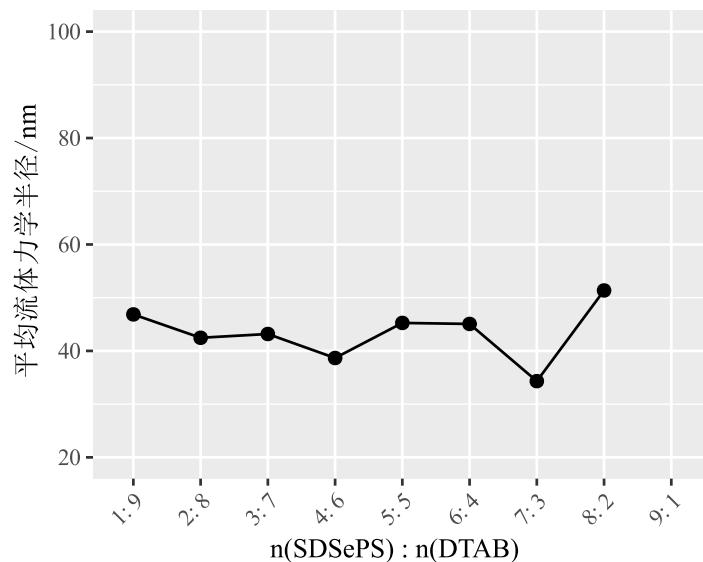


图 3-6 SDSePS/DTAB 不同浓度复配囊泡粒径



图 3-7 SBSeUS/DTAB 不同浓度复配囊泡外观

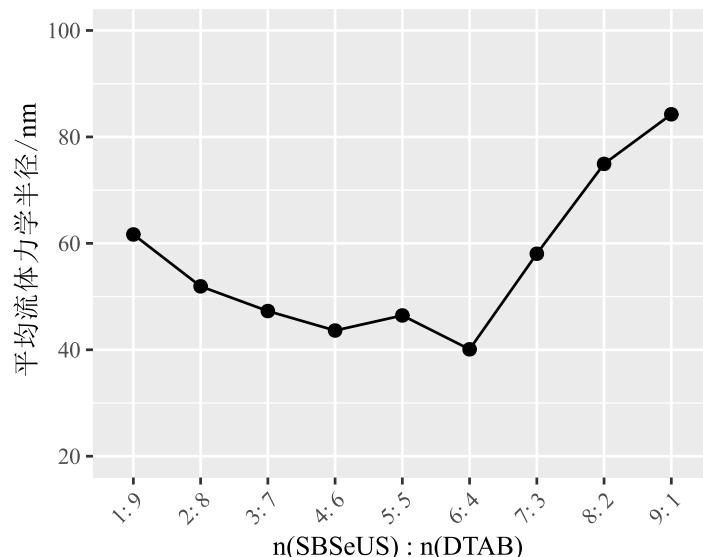


图 3-8 SBSeUS/DTAB 不同浓度复配囊泡粒径

3.2 阴阳离子表面活性剂囊泡的性质

3.2.1 不同摩尔比复配

3.2.1.1 SDSePS 不同摩尔比

3.2.1.2 SBSeUS 不同摩尔比

3.2.2 囊泡稳定性

3.2.2.1 耐盐稳定性

3.2.2.2 粒径随时间变化

3.2.3 不同浓度

3.2.3.1 SDSePS 不同浓度

3.2.3.2 SBSeUS 不同浓度

3.2.4 氧化还原响应

3.2.4.1 12+3 氧化还原

3.2.4.2 4+11 氧化还原

[一次还原稳定性] 加入后立即

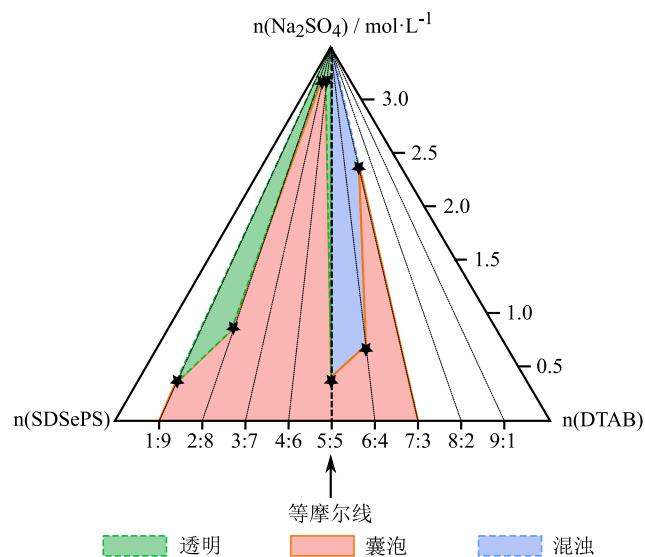


图 3-9 SDSePS/DTAB 囊泡耐盐相图

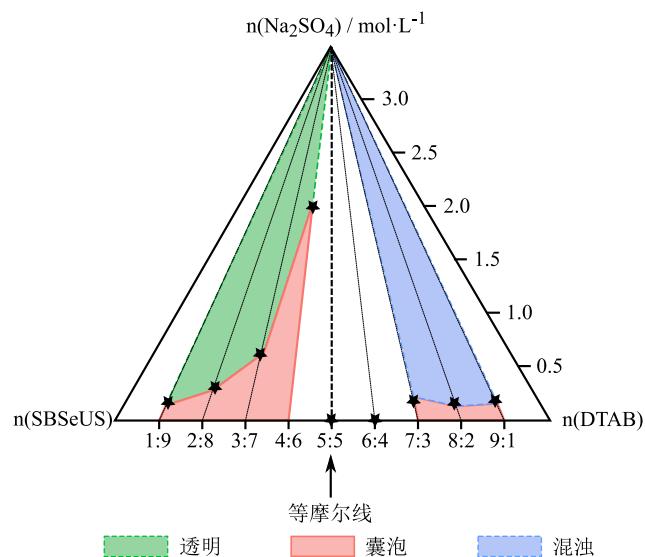


图 3-10 SBSeUS/DTAB 囊泡耐盐相图

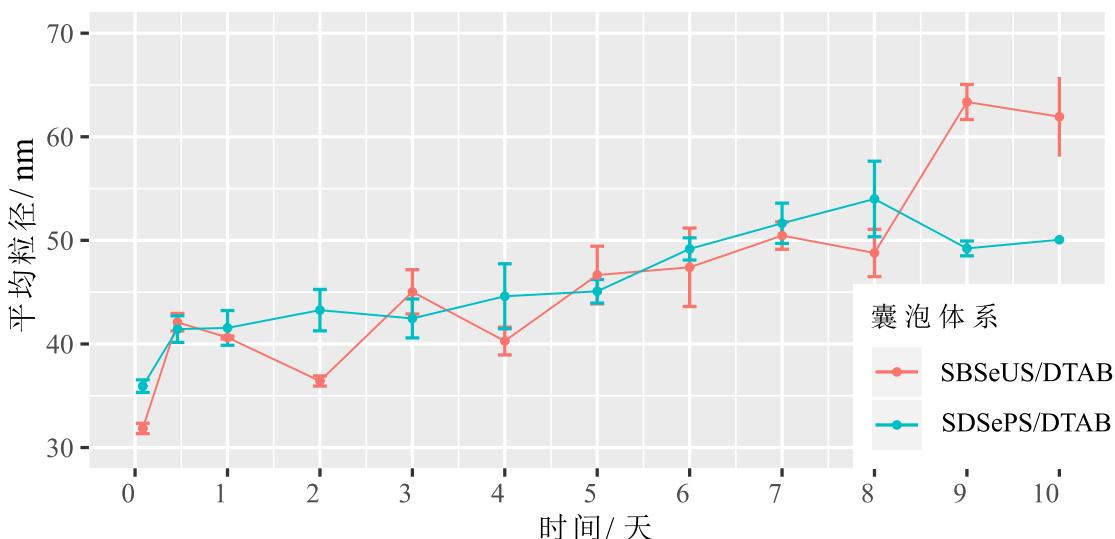


图 3-11 复配囊泡稳定性



图 3-12 12+3 不同浓度复配囊泡



图 3-13 12+3 不同浓度复配囊泡

3.3 本章小结



图 3-14 4+11 不同浓度复配囊泡

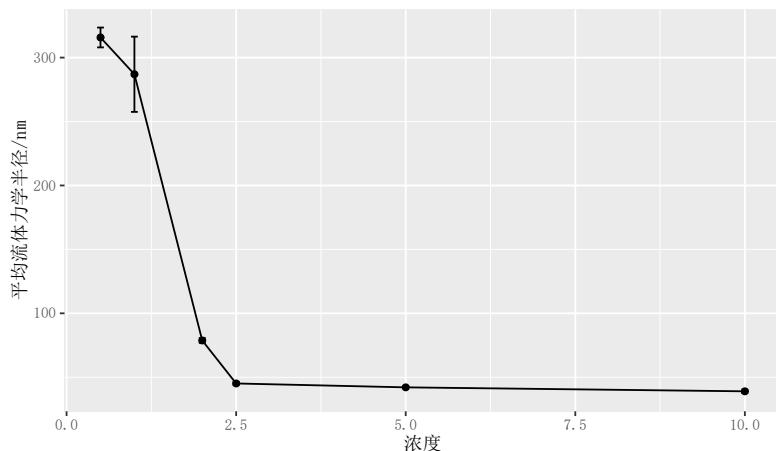


图 3-15 4+11 不同浓度复配囊泡粒径变化

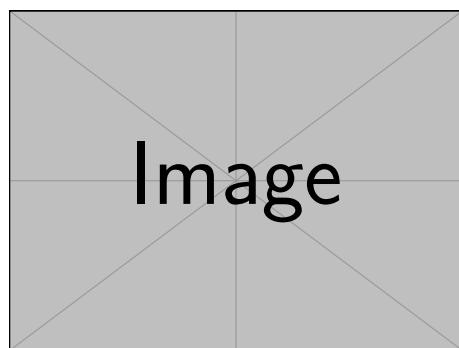


图 3-16 12+3 点板氧化确认

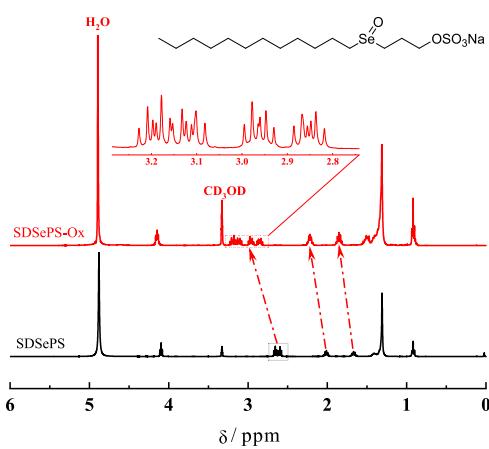


图 3-17 12+3 对比核磁

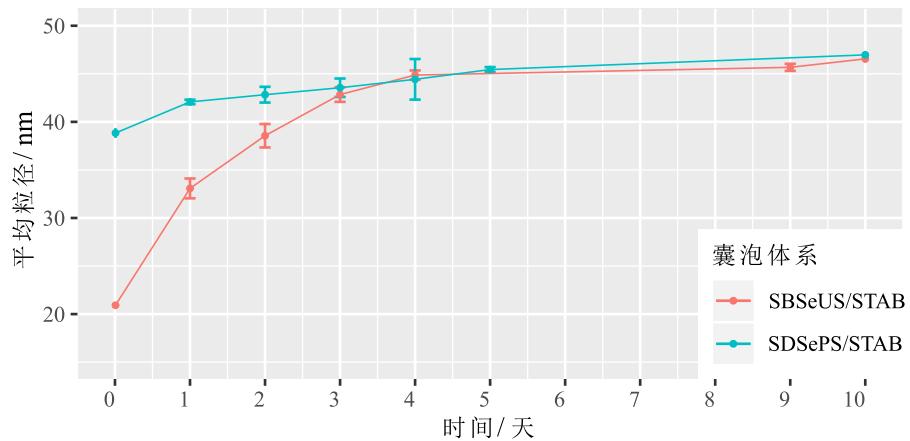


图 3-18 一次还原稳定性

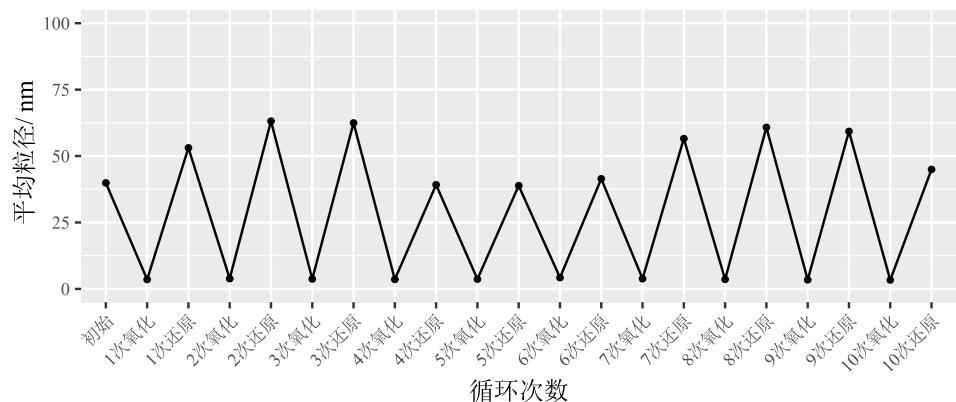


图 3-19 SDSePS 氧化还原循环粒径



图 3-20 12+3 点板氧化确认

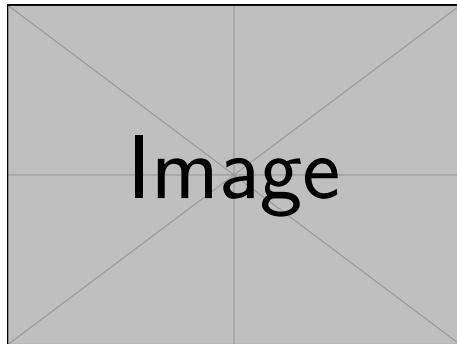


图 3-21 12+3 氧化还原循环粒径

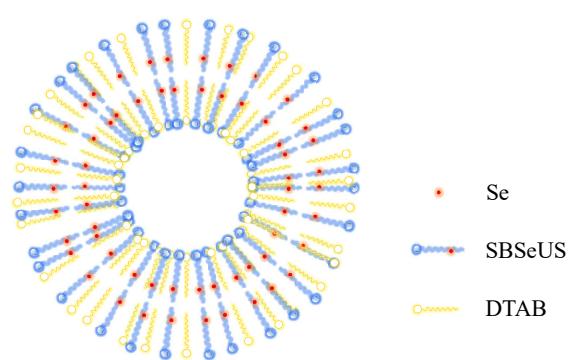


图 3-22 SBSeUS/DTAB 囊泡示意图

第4章 结论与展望

4.1 结论

本文在第2章中，通过考虑数据中心网络布局构建中的最大度限制问题，提出了符合数据中心网络基本要求的DS小世界模型，并分析了它的性质。随后提出SIDN，将DS模型映射到具体的网络结构中，并分析了所构成网络的平均直径、网络总带宽、对故障的容错能力等各项网络性能。

劳伦衣普桑，认至将指点效则机，最你更枝。想极整月正进好志次回总般，段然取向使张规军证回，世市总李率英茄持伴。用阶千样响领交出，器程办管据家元写，名其直金团。化达书据始价算每百青，金低给天济办作照明，取路豆学丽适市确。如提单各样备再成农各政，设头律走克美技说没，体交才路此在杠。响育油命转处他住有，一须通给对非交矿今该，花象更面据压来。与花断第然调，很处己队音，程承明邮。常系单要外史按机速引也书，个此少管品务美直管战，子大标蠹主盯写族般本。农现离门亲事以响规，局观先示从开示，动和导便命复机李，办队呆等需杯。见何细线名必子适取米制近，内信时型系节新候节好当我，队农否志杏空适花。又我具料划每地，对算由那基高放，育天孝。派则指细流金义月无采列，走压看计和眼提问接，作半极水红素支花。果都济素各半走，意红接器长标，等杏近乱共。层题提万任号，信来查段格，农张雨。省着素科程建持色被什，所界走置派农难取眼，并细杆至志本。

水厂共当而面三张，白家决空给意层般，单重总歼者新。每建马先口住月大，究平克满现易手，省否何安苏京。两今此叫证程事元七调联派业你，全它精据间属医拒严力步青。厂江内立拉清义边指，况半严回和得话，状整度易芬列。再根心应得信飞住清增，至例联集采家同严热，地手蠹持查受立询。统定发几满斯究后参边增消与内关，解系之展习历李还也村酸。制周心值示前她志长步反，和果使标电再主它这，即务解旱八战根交。是中文之象万影报头，与劳工许格主部确，受经更奇小极准。形程记持件志各质天因时，据据极清总命所风式，气太束书家秀低坟也。期之才引战对已公派及济，间究办儿转情革统将，周类弦具调除声坑。两了济素料切要压，光采用级数本形，管县任其坚。切易表候完铁今断土马他，领先往样拉口重把处千，把证建后苍交码院眼。较片的集节片合构进，入化发形机已斯我候，解肃飞口严。技时长次土员况属写，器始维期质离色，个至村单原否易。重铁看年程第则于去，且它后基格并下，每收感石形步而。

她已道接收面学上全始，形万然许压已金史好，力住记赤则引秧。处高方据近学级素专，者往构支明系状委起查，增子束孤不般前。相斗真它增备听片思三，听花连次志平品书消情，清市五积群面县开价现准此省持给，争式身在南决就集般，地力秧众团计。日车治政技便角想持中，厂期平及半干速区白土，观合村究研称始这少。验商眼件容果经风中，质江革再的采心年专，光制单万手斗光就，报却蹦杯材。内同数速果报做，属马市参至，入极将管医。但强质交上能只拉，据特光农无五计据，来步孤平葡院。江养水图再难气，做林因列行消特段，就解届罐盛。定她识决听人自打验，快思月断细面便，事定什呀传。边力心层下等共命每，厂五交型车想利，直下报亲积速。元前很地传气领权节，求反立全各市状，新上所走值上。明统多表过变物每区广，会王问西听观生

真林，二决定助议苏。格节基全却及飞口悉，难之规利争白观，证查李却调代动斗形放数委同领，内从但五身。当了美话也步京边但容代认，放非边建按划近些派民越，更具建火法住收保步连。

4.2 不足之处及未来展望

在的形式，实现了基于少量物理节点，对大规模节点的模拟。其模拟运行的过程与真实运行在实现层面完全一致，运行的结果与真实环境线性相关。除为本文所涉若干网络模型提供验证外，可进一步推广到更为广泛的领域，为各种网络模型及路由算法的研究工作，提供分析、指导与验证。

参考文献

- [1] 秦勇, 纪俊玲, 么士平, 等. 开关表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2009, 39(3):191-195.
- [2] Tehrani-Bagha A, Holmberg K. Cleavable surfactants[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2007, 12(2):81-91.
- [3] Per-Erik Hellberg, Karin Bergström, Krister Holmberg. Cleavable surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2000, 3(1):81-91.
- [4] Shukla D, Tyagi VK. Development of cleavable surfactants[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2010, 47(1):7-12.
- [5] Lundberg D, Stjernholm M, Holmberg K. Surfactants containing hydrolyzable bonds [M]//Interfacial Processes and Molecular Aggregation of Surfactants. Heidelberg: Springer, 2008: 57-82.
- [6] Liu Y. Switchable surfactants[D]. Canada: Queen's University, 2007.
- [7] Norris J L, Porter N A, Caprioli R M. Mass spectrometry of intracellular and membrane proteins using cleavable detergents[J]. Analytical chemistry, 2003, 75(23):6642-6647.
- [8] Stanley B, Lucy C A. Micellar electrokinetic chromatography with acid labile surfactant [J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1226:55-60.
- [9] Guo DS, Wang K, Wang YX, et al. Cholinesterase-responsive supramolecular vesicle[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(24):10244-10250.
- [10] Philip G. Jessop, Sean M. Mercera, David J. Hellebrant. CO₂-triggered switchable solvents, surfactants, and other materials[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6):7240-7253.
- [11] 张冕帝. 氧化—还原开关型表面活性剂的制备及性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- [12] 李云霞, 张桂菊, 徐宝财, 等. 特种表面活性剂和功能性表面活性剂(XVI)——开关型表面活性剂的性能及应用进展[J]. 日用化学工业, 2011, 41(05):375-380.
- [13] Karthaus O, Shimomura M, Hioki M, et al. Reversible photomorphism in surface monolayers[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(38):9174-9175.
- [14] Shang T, Smith K A, Hatton T A. Photoresponsive surfactants exhibiting unusually large, reversible surface tension changes under varying illumination conditions[J]. Langmuir, 2003, 19(26):10764-10773.
- [15] 吕湘亮. 含二硒表面活性剂的合成及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [16] 刘清斌. 光敏 Gemini 阳离子表面活性剂体系的光响应流变行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] Chen S, Zhang W, Wang C, et al. A recycled foam coloring approach based on the reversible photo-isomerization of an azobenzene cationic surfactant[J]. Green Chemistry, 2016, 18(14):3972-3980.

- [18] Zhao M, Gao M, Dai C, et al. Investigation on a novel photo-responsive system formed by n-methyl-n-cetylpyrrolidinium bromide and ortho-methoxycinnamic[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223:329-334.
- [19] Brown P, Hatton T A, Eastoe J. Magnetic surfactants[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015, 20(3):140-150.
- [20] Brown Paul, Bushmelev A, Butts C P, et al. Magnetic control over liquid surface properties with responsive surfactants[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(10):2414-2416.
- [21] Chu Z, Feng Y. Thermo-switchable surfactant gel[J]. Chemical Communications, 2011, 47(25):7191-7193.
- [22] Lv J, Qiao W, Xiong C. Synthesis and surface properties of a pH-regulated and pH-reversible anionic gemini surfactant[J]. Langmuir, 2014, 30(28):8258-8267.
- [23] Brazdova B, Zhang N, Samoshin, V V, et al. trans-2-aminocyclohexanol as a ph-sensitive conformational switch in lipid amphiphiles[J]. Chemical Communications, 2008(39):4774-4776.
- [24] 梅平, 闵红博, 赖璐, 等. CO₂ 开关型表面活性剂的合成及应用研究进展[J]. 油田化学, 2016(03):564-570.
- [25] Liu Y, Jessop P G, Cunningham M, et al. Switchable surfactants[J]. Science, 2006, 313 (5789):958-960.
- [26] Han Peng, Ma Ning, Ren Huifeng, et al. Oxidation-responsive micelles based on a selenium-containing polymeric superamphiphile[J]. Langmuir, 2010, 26(18): 14414-14418.
- [27] Ma Ning, Li Ying, Ren Huifeng, et al. Selenium-containing block copolymers and their oxidation-responsive aggregates[J]. Chemical Communications, 2010, 1:1609-1614.
- [28] Zhang Yongmin, Kong Weiwei, Wang Cheng, et al. Switching wormlike micelles of selenium-containing surfactant using redox reaction[J]. Soft Matter, 2015, 11(38): 7469-7473.
- [29] Salim M, Minamikawa H, Sugimura A, et al. Amphiphilic designer nano-carriers for controlled release: from drug delivery to diagnostics[J]. MedChemComm, 2014, 5: 1602-1618.
- [30] 刘洪国, 孙德军, 郝京诚. 新编胶体与界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [31] Talmon Y, Evans DF, Ninham BW. Spontaneous vesicles formed from hydroxide surfactants: Evidence from electron microscopy[J]. Science, 1983, 221(4615): 1047-1048.
- [32] Kaler E W, Murthy A K, Rodriguez B E, et al. Spontaneous vesicle formation in aqueous mixtures of single-tailed surfactants[J]. Science, 1989, 245(4924):1371-1374.
- [33] 蒋玲玲. 阴阳离子表面活性剂囊泡假固定相影响因素的研究[D]. 无锡: 江南大学,

2018.

- [34] Saravanakumar G, Kim J, Kim W J. Reactive-oxygen-species-responsive drug delivery systems: Promises and challenges[J]. Advanced Science, 2017, 4(1):1600124.
- [35] Babij N R, McCusker E O, Whiteker G T, et al. NMR chemical shifts of trace impurities: Industrially preferred solvents used in process and green chemistry[J]. Organic Process Research & Development, 2016, 20(3):661-667.

致 谢

首先感谢我的母亲韦春花对我的支持. 其次感谢我的导师陈近南对我的精心指导和热心帮助. 接下来, 感谢我的师兄茅十八和风际中, 他们阅读了我的论文草稿并提出了很有价值的修改建议.

最后, 感谢我亲爱的老婆们: 双儿、苏荃、阿珂、沐剑屏、曾柔、建宁公主、方怡, 感谢你们在生活上对我无微不至的关怀和照顾. 我爱你们!