

N-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂的 合成和胶束化热力学性质

梁亚琴^{a,b} 胡志勇^{a*} 曹端林^a

(^a中北大学化工与环境学院 太原 030051; ^b长治学院化学系 长治 046011)

摘要 以 *L*-丝氨酸和长链酰氯为原料,合成了3种不同碳链长度($n=8,12,14$)的 *N*-酰基-*L*-丝氨酸。并以 ¹H NMR、ESI-MS 和元素分析对3种目标产物进行了表征。采用表面张力法研究了 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠在298、308、318和328 K时水溶液中的聚集行为,确定了临界胶束浓度(cmc)、临界胶束浓度下的最低表面张力(γ_{cmc})、表面饱和吸附量 Γ_{max} 。由 cmc 和温度的关系,应用相分离模型计算了胶束化热力学参数 ΔG_m° 、 ΔH_m° 和 ΔS_m° 。结果表明, $\Delta G_m^\circ < 0$, ΔH_m° 的绝对值比 $-T\Delta S_m^\circ$ 绝对值小的多,说明胶束化过程为熵驱动过程,随着温度的升高,胶束化过程是熵-焓补偿的过程。

关键词 *N*-酰基-*L*-丝氨酸,胶束,热力学参数,表面活性

中图分类号:O647.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)09-1042-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20438

N-酰基氨基酸是以生物物质为基础的表面活性剂,具有优良的表面活性、良好的润湿性、起泡性、抗菌性以及抗蚀、抗静电能力等^[1-3],对皮肤温和、低刺激性和低毒性^[4],可广泛用于洗涤剂、化妆品、食品、医药卫生和矿物浮选等行业。*N*-酰基-*L*-丝氨酸钠是氨基酸类表面活性剂和手性表面活性剂的主要品种之一,其在特定的化学反应中具有区域选择性^[5]、不对称催化能力及在特定的手性拆分中具有手性识别能力^[6],可广泛用于不对称合成、手性识别及对映体药物分子的手性分离等。近年来,Shinitzky 等^[7]研究表明,由于亲水头基之间的作用力和氢键作用,*N*-酰基-*L*-丝氨酸钠在气-液界面上形成具有手性识别能力的单层膜,而且消旋体 *N*-十八酰基丝氨酸的临界胶束浓度(cmc)要比 L 型或 D 型 *N*-酰基氨基酸稍微高一些。这些研究者主要对其表面、界面性质和光学活性的研究做了大量工作^[8-9],但有关此类物质胶束热力学性质的研究未见报道。

表面活性剂在溶液中胶束化热力学的研究对于人们揭示分子结构与性能之间的关系、表面活性剂的碳氢链与水分子之间引起的疏水作用等认识具有十分重要的作用,为揭示表面活性剂的构效关系以及实际应用提供了必要的支撑。本文以 *L*-丝氨酸和长链酰氯为原料合成了3种 *N*-酰基-*L*-丝氨酸及其钠盐,采用表面张力法研究3种 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠在不同温度下水溶液中胶束化热力学性质,并探讨了焓-熵补偿现象。这对深入研究 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂的结构与性能的关系,获取胶束化过程以及胶束结构的相关信息,探讨胶束催化、增溶和驱油等实际应用机理均具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

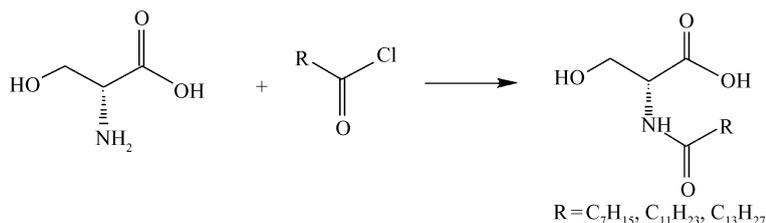
L-丝氨酸(北京中生瑞泰有限公司);正辛酰氯、十二酰氯、十四酰氯(上海有朋化工有限公司);甲醇、乙醇、丙酮、石油醚、氢氧化钠均为分析纯试剂(天津第三试剂公司)。

Bruker-400 型核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司),APEX IV 型傅里叶变换高分辨质谱仪(瑞士布鲁克公司),K100 型全自动张力仪(德国 KRüSS 仪器公司),Vario-EL 型元素分析仪(德国 Elementer 仪器

公司), Autopol IV 型旋光仪(美国鲁道夫)。

1.2 *N*-酰基-*L*-丝氨酸的合成

将 5 g (47.6 mmol) *L*-丝氨酸和 1.9 g (47.6 mmol) 氢氧化钠溶于 40 mL 丙酮和 20 mL 水的混合溶剂中, 将此混合液移入 250 mL 的四口烧瓶中, 冰浴维持温度在 0 ~ 5 °C, 缓慢滴加 47.6 mmol 长链酰氯的丙酮溶液, 同时加入质量分数为 20% 氢氧化钠水溶液调节 pH 值为 10 ~ 11, 反应 5 h。反应结束后回收有机溶剂, 然后使用 6 mol/L 盐酸溶液酸化至 pH 值为 1 ~ 2, 出现大量白色固体, 抽滤, 滤饼分别用超纯水、石油醚洗涤各 3 次, 用丙酮重结晶, 得白色固体 *N*-酰基-*L*-丝氨酸, 收率 73%。



Scheme 1 Structures of *N*-acyl-*L*-serine

在装有机械搅拌器、回流冷凝器的四颈瓶中加入一定量的饱和 *N*-酰基-*L*-丝氨酸乙醇溶液, 然后向其中加入等摩尔量 20% 的氢氧化钠水溶液。冷却后有晶体析出, 过滤、干燥得到白色固体 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠。

1.3 表面张力的测定

静态表面张力测定: 取 1.2 节制备产物, 分别加超纯水配成一系列不同摩尔浓度的 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠溶液, 用 K100 全自动张力仪通过铂片法测定不同温度下表面活性剂水溶液的表面张力。以不同浓度下的表面张力 (γ) 对浓度的对数 ($\lg c$) 作图可得临界胶束浓度 c_{mc} 和与其对应的最低表面张力 ($\gamma_{c_{mc}}$)。表面活性剂在溶液表面上的最大吸附量 Γ_{max} 及平均每个分子占有的最小面积 A_{min} 按下式计算:

$$\Gamma_{max} = \frac{-1}{2.303RT} \left(\frac{d\gamma}{d\lg c_{max}} \right)_T \quad (1)$$

$$A_{min} = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma_{max}} \quad (2)$$

式中, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为绝对温度, $d\gamma/d\lg c_{max}$ 为表面张力-浓度对数曲线的斜率, N_A 为阿伏加德罗常数。

2 结果与讨论

2.1 3 种 *N*-酰基-*L*-丝氨酸产品的表征

合成的目标化合物用 NMR (500 MHz, DMSO- d_6)、质谱以及元素分析进行表征,

N-正辛酰基-*L*-丝氨酸, C₁₁H₂₁NO₄; 熔点 62 ~ 64 °C; $[\alpha]_D^{25} = +7.947$, (c 1.0 CH₃OH); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3401, 2994, 1749, 1687, 1577, 1471, 1212, 1037, 722; 其中 3401 cm^{-1} 附近为 N—H 和 O—H 伸缩振动, 1749 cm^{-1} 为羧基的 C=O 伸缩振动, 1687 cm^{-1} 为酰胺键上 C=O 伸缩振动, 1577 cm^{-1} 为 N—H 弯曲振动, 1037 cm^{-1} 为 O—H 面内弯曲振动, 722 cm^{-1} 为 CH₂ 面内摇摆振动。¹H NMR, δ : 0.80 (3H, t, CH₂(CH₂)₄CH₃), 1.23 (8H, m, CH₂(CH₂)₄CH₃), 1.55 (2H, m, CH₂(CH₂)₄CH₃), 2.26 (2H, t, COCH₂), 3.30 (1H, b, CH₂OH), 3.77 (2H, m, CH₂OH), 4.23 (1H, t, CHNH), 8.03 (1H, t, CHNH), 11.2 (1H, t, COOH)。ESI-MS: positive (m/z): 232.15, $[M + 1]^+$; 元素分析实测值(计算值)/%: C 57.09(57.16), H 9.35(9.20), N 6.54(6.03)。其钠盐的缩写代号: C₈SENa。

N-十二酰基-*L*-丝氨酸, C₁₅H₂₉NO₄; 熔点 83 ~ 85 °C; $[\alpha]_D^{25} = +7.418$, (c 1.0 CH₃OH); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3339, 2997, 1750, 1670, 1581, 1475, 1210, 1050, 725; 其中 3339 cm^{-1} 附近为 N—H 和 O—H 伸缩振动, 1750 cm^{-1} 为羧基的 C=O 伸缩振动, 1670 cm^{-1} 为酰胺键上 C=O 伸缩振动, 1581 cm^{-1} 为 N—H 弯曲振动, 1050 cm^{-1} 为 O—H 面内弯曲振动, 725 cm^{-1} 为 CH₂ 面内摇摆振动。¹H NMR, δ : 0.84 (3H, t,

CH₂(CH₂)₄CH₃), 1.25(16H, m, CH₂(CH₂)₈CH₃), 1.75(2H, m, CH₂(CH₂)₈CH₃), 2.20(2H, t, COCH₂), 3.32(1H, b, CH₂OH), 3.60(2H, m, CH₂OH), 4.25(1H; t, CHNH), 7.90(1H, t, CHNH), 11.07(1H, t, COOH)。ESI-MS: positive(*m/z*): 288.12, [M + 1]⁺; 元素分析实测值(计算值)/%: C 62.69(62.65), H 7.48(7.26), N 4.57(4.84)。其钠盐的缩写代号: C₁₂SENa。

N-十四酰基-*L*-丝氨酸, C₁₇H₂₃NO₄; 熔点 85 ~ 87 °C; [α]_D²⁵ = +5.977(*c* 1.0 CH₃OH); IR(KBr), σ/cm⁻¹: 3391, 2990, 1752, 1683, 1575, 1468, 1222, 1040, 728; 其中 3391 cm⁻¹附近为 N—H 和 O—H 伸缩振动, 1752 cm⁻¹为羧基的 C=O 伸缩振动, 1683 cm⁻¹为酰胺键上 C=O 伸缩振动, 1575 cm⁻¹为 N—H 弯曲振动, 1040 cm⁻¹为 O—H 面内弯曲振动, 728 cm⁻¹为 CH₂面内摇摆振动。¹H NMR, δ: 0.89(3H, t, CH₂(CH₂)₄CH₃), 1.28(20H, m, CH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.62(2H, m, CH₂(CH₂)₁₀CH₃), 2.26(2H, t, COCH₂), 3.35(1H, b, CH₂OH), 3.88(2H, m, CH₂OH), 4.36(1H, t, CHNH), 7.86(1H, t, CHNH), 11.23(1H, t, COOH)。ESI-MS positive(*m/z*): 316.24, [M + 1]⁺; 元素分析实测值(计算值)/%: C 64.73(64.75), H 10.34(10.52), N 4.26(4.47)。其钠盐的缩写代号: C₁₄SENa。

2.2 3种系列 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠的表面活性

表面活性数据见表 1。从表 1 可以看出,随着 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠疏水碳链长度由 8 增长至 14 时,其对应的 cmc 值由 11.6 mmol/L 逐渐降低至 3.2 mmol/L,这是由于随着碳链长度的增长,表面活性剂的疏水作用增强,更易在溶液中形成胶束^[10]。由表 1 数据可知,随着疏水碳链的增长,表明表面活性剂分子更易在空气-水界面层吸附,降低水的表面张力的效率增强,即 pC₂₀值由 2.44 增加至 2.73(pC₂₀为水溶液的表面张力降低 20 mN/m 时,所对应表面活性剂浓度的负对数值,可以作为衡量表面活性剂效率的一个参数)。*N*-酰基-*L*-丝氨酸钠的 A_{min}随着亲油基链长的增长,不是增大而是减小,这可能是由于饱和和吸附时吸附分子采用基本直立的定向排列和亲油基间相互作用加强导致 Γ_{max}逐渐增大,从而使 A_{min}减小。

表 1 在 298.15 K 3 种 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠的表面活性数据

Table 1 Aqueous surface activity of sodium *N*-acyl-*L*-serine at 298.15 K

Surfactant	cmc/(mmol·L ⁻¹)	γ _{cmc} /(mN·m ⁻¹)	pC ₂₀	10 ¹⁰ Γ _{max} /(mol·cm ⁻²)	A _{min} /nm ²
C ₈ SENa	11.6	42.1	2.44	2.14	0.78
C ₁₂ SENa	5.8	39.4	2.62	2.97	0.56
C ₁₄ SENa	3.2	36.3	2.73	3.04	0.55

2.3 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂的胶束热力学参数

胶束溶液是热力学平衡体系,可以利用热力学方法——相分离模型^[11]加以研究。相分离模型认为,胶束化作用是表面活性剂以缔合态的新相从溶液中分离出来的过程,也就是说相分离在 cmc 时开始发生,此时表面活性剂溶液的各种物理化学性质开始发生突变。

根据相分离模型,*N*-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂胶束生成吉布斯自由能和临界胶束浓度之间符合式(3)的关系:

$$\Delta G_m^\circ = -2RT \ln cmc \quad (3)$$

式中,*R*为气体常数(8.314 J/(mol·K)),*T*为绝对温度(K),cmc为临界胶束浓度(mol/L),胶束生成标准焓可以通过 Gibbs-Helmholtz^[12]公式推导而得:

$$\Delta H_m^\circ = -2RT^2 \left[\frac{d(\ln cmc)}{dT} \right] \quad (4)$$

胶束生成标准熵可以通过以下公式获得:

$$\Delta S_m^\circ = (\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ)/T \quad (5)$$

表 2 列出了 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂在不同温度下的胶束热力学参数。由表 2 可知, C₈SENa、C₁₂SENa 和 C₁₄SENa 的吉布斯标准自由能均为负值,这个结果说明 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠离子从单个无序状态向有序胶束缔合体变化是一种自发的过程。而且在每一个确定的温度下,

$\Delta G_m^0(C_{14}SENa) < \Delta G_m^0(C_{12}SENa) < \Delta G_m^0(C_8SENa)$, 说明随着疏水碳链长度的增长, *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠疏水作用增加, 所形成胶束后体系自由能降低的越负, 更易在溶液中形成胶束。这个结果恰好从热力学角度解释了前文的 C_8SENa 、 $C_{12}SENa$ 和 $C_{14}SENa$ 的 cmc 逐渐减小的原因。图 1 表明, 随着温度的升高, C_8SENa 、 $C_{12}SENa$ 和 $C_{14}SENa$ 的 cmc 是升高的。原因在于, 温度对表面活性剂胶束化的影响主要有两个方面: 一是温度升高, 增强了烷烃链的去水化作用, 水合作用减小, 对表面活性剂头基的静电屏蔽作用增强, 使得头基间的静电斥力减小, 有利于胶束化过程的进行, 可导致 cmc 降低; 二是温度升高时, 使得表面活性剂分子热运动加剧, 破坏了憎水基团周围的水结构, 引起了烷烃链疏水作用减弱, 不利于胶束化过程的进行, 可导致 cmc 升高^[12]。从实验结果来看, 第 2 种作用占主导地位。而且由表 2 数据中也可知, 随着温度的升高, C_8SENa 、 $C_{12}SENa$ 和 $C_{14}SENa$ 的 ΔG_m^0 升高, 从而导致 cmc 逐渐增大。

表 2 3 种 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂在不同温度下的热力学参数

Table 2 Influence of temperature on the parameters of micellization for sodium *N*-acyl-*L*-serine

Surfactant	<i>T</i> /K	cmc/(mmol·L ⁻¹)	$\gamma_{cmc}/(mN \cdot m^{-1})$	$\Delta G_m^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_m^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$-T\Delta S_m^0/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta S_m^0/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
C_8SENa	298.15	11.6	42.1	-22.10	-2.75	-19.34	64.91
	308.15	14.0	42.7	-21.89	-2.94	-18.95	61.51
	318.15	16.4	43.8	-21.72	-3.13	-18.59	58.45
	328.15	18.4	44.2	-21.80	-3.33	-18.46	56.29
$C_{12}SENa$	298.15	5.8	39.4	-25.52	-2.91	-22.61	75.86
	308.15	6.9	39.9	-25.49	-3.11	-22.37	72.64
	318.15	8.7	40.1	-25.47	-3.31	-22.14	69.65
	328.15	9.4	41.3	-25.40	-3.53	-21.87	66.67
$C_{14}SENa$	298.15	3.2	36.3	-28.53	-4.27	-24.27	81.42
	308.15	4.5	36.6	-27.71	-4.55	-23.16	75.18
	318.15	5.3	37.0	-27.68	-4.85	-22.82	71.77
	328.15	6.6	37.4	-27.36	-5.16	-22.19	67.66

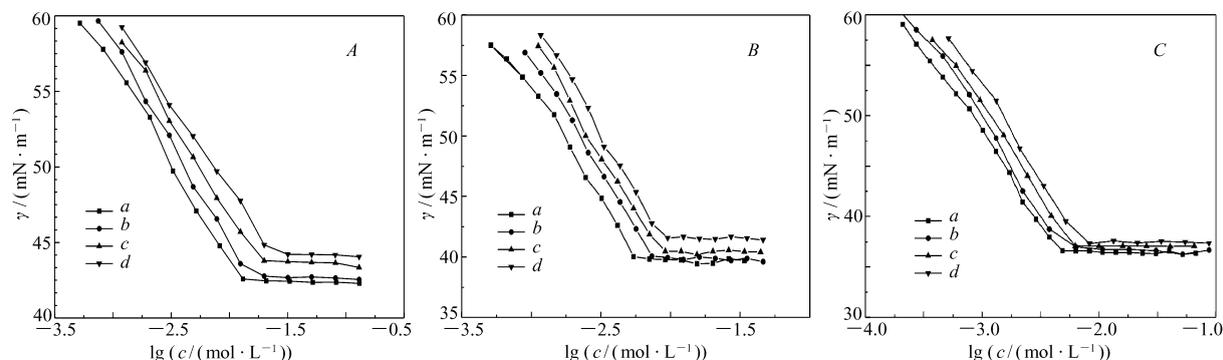


图 1 在不同温度下 3 种 *N*-酰基-*L*-丝氨酸钠表面活性剂的 $\gamma \sim \lg c$ 曲线

Fig. 1 Surface tension vs logarithmic concentration for aqueous solutions of sodium *N*-acyl-*L*-serine at different temperatures

A. C_8SENa ; B. $C_{12}SENa$; C. $C_{14}SENa$. *T*/K: a. 298; b. 308; c. 318; d. 328

由表 2 可知, C_8SENa 、 $C_{12}SENa$ 和 $C_{14}SENa$ 的胶束生成标准焓 ΔH_m^0 均为负值, 说明了胶束化过程是一个放热的过程。 C_8SENa 、 $C_{12}SENa$ 和 $C_{14}SENa$ 的胶束生成标准熵 ΔS_m^0 均为正值, 并且随着温度的上升而下降。这说明体系无序度增加, 表面活性剂溶液中胶束形成的过程是一个熵增加过程, 然而正熵变伴随着变化趋向于无序状态, 但是表面活性剂离子聚集成胶束如何导致无序度的增加^[13]。这可能由于烷烃链附近相邻的水比普通水由更多的氢键结合, 这种有序的冰山结构因生成胶束而被破坏。当表面活性剂在水中以单分子状态溶解时, 亲油基部分形成了冰山结构, 这一部分熵会减少。使亲油基从水中排出, 烃链间发生缔合, 冰山结构破坏, 恢复成自由水分子, 水分子的无序度增加, 使整个体系的熵增加。

由表 2 可知, ΔS_m^0 为较大正值, ΔH_m^0 的绝对值比 $-T\Delta S_m^0$ 的绝对值小的多, 所以 ΔG_m^0 为负值主要是

由 ΔS_m° 决定的。因此,胶束化过程是一个熵驱动的过程。过程中的驱动力来自于表面活性剂的疏水链从溶剂中转移到胶束内部的趋势^[14]。由表2可知,随着温度的升高, $-T\Delta S_m^\circ$ 的值逐渐增大,而 ΔH_m° 和 ΔS_m° 却在降低。这个结果说明,尽管胶束化是一个熵驱动的过程,但随着温度的升高,熵变对吉布斯自由能变的贡献有下降趋势,而焓变的贡献有增大趋势,也就是说熵驱动力在减小,而焓驱动力在增加^[15]。同时图2表明, C_8 SENa、 C_{12} SENa 和 C_{14} SENa 的 ΔH_m° 和 ΔS_m° 之间显示出良好的线性关系,熵-焓补偿曲线几乎平行,进一步说明表面活性剂胶团化过程的熵-焓之间的补偿现象^[16]。熵-焓曲线截距 ΔH_m° 值均比较小,分别为 -7.02 、 -9.5 和 -8.1 ,其反映了 N -酰基- L -丝氨酸钠表面活性剂其对应的胶团结构稳定性比较高。

3 结 论

以 L -丝氨酸和长链酰氯为原料,合成了3种 N -酰基- L -丝氨酸及其钠盐,其表面活性和胶束生成热力学参数结果表明, N -酰基- L -丝氨酸钠表面活性剂在水溶液中胶束化是一个自发过程,主要来自熵驱动;随着温度升高,不利于胶束化,且熵变对吉布斯自由能变的贡献有下降趋势,而焓变的贡献有增大趋势。

参 考 文 献

- [1] Clapes P, Infante M R. Amino Acid-based Surfactants: Enzymatic Synthesis, Properties and Potential Applications[J]. *Biocatal Biotransform*, 2002, **20**(4): 215-233.
- [2] Morán M C, Pinazo A, Pérez L, et al. "Green" Amino Acid-based Surfactants[J]. *Green Chem*, 2004, **6**: 233-240.
- [3] Miyagishi S, Asakawa T, Nishida M, et al. Hydrophobicity and Surface Activities of Sodium Salts of N -Dodecanoyl Amino Acids[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1989, **131**(1): 68-72.
- [4] Infante M R, Pérez L, Morán M C, et al. Biocompatible Surfactants from Renewable Hydrophiles[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2010, **112**: 110-121.
- [5] LI Jing, QIAO Weihong. Progress in Synthesis and Application of Chiral Surfactants[J]. *China Surfact Deterg Cosmet*, 2010, **40**(2): 116-123 (in Chinese).
李静, 乔卫红. 手性表面活性剂合成及应用进展[J]. *日用化学工业*, 2010, **40**(2): 116-123.
- [6] Karuhakak O, Morim H, Higashimori M, et al. Optical Resolution of Amino Acid Derivated by Micellar Electro-kinetic-Chromatography with N -Dodecanoyl- L -Serine[J]. *J Chromatogr A*, 1994, **680**(1): 317-320.
- [7] Shinitzky M, Haimovitz R. Chiral Surfaces in Micelles of Enantiomeric N -Palmitoyl- and N -Stearoylserine[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**: 12545-12549.
- [8] Brito R O, Silva S G, Fernandes R M, et al. Enhanced Interfacial Properties of Novel Amino Acid-Derived Surfactants: Effects of Headgroup Chemistry and of Alkyl Chain Length and Unsaturation[J]. *Colloids Surf B*, 2011, **1**(86): 65-70.
- [9] Hassanzadeh M, Kambarani M, Tayebi L, et al. Kinetic Study of Sodium Cocoyl Sarcosinate Synthesis and Factors Affecting the Reaction on Bench and Pilot Scales[J]. *J Surfact Deterg*, 2012, **1**: 54-58.
- [10] BO Fang, WANG Dong, YAN Jie, et al. Investigation of Thermodynamic Properties of Cationic Surfactants Behavior[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, **33**(6): 15-18 (in Chinese).
卜芳, 王栋, 闫杰, 等. 阳离子表面活性剂聚集行为的热力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(6): 15-18.
- [11] WANG Peiyi, XU Baocai, WANG Jun. Surfactant-Synthesis·Function·Application[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2009: 153-157 (in Chinese).
王培义, 徐宝财, 王军. 表面活性剂—合成·性能·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 153-157.
- [12] ZHAO Guoxi. Physical Chemistry of Surfactant[M]. Beijing: Peking University Press, 1984: 66-70 (in Chinese).
赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984: 66-70.

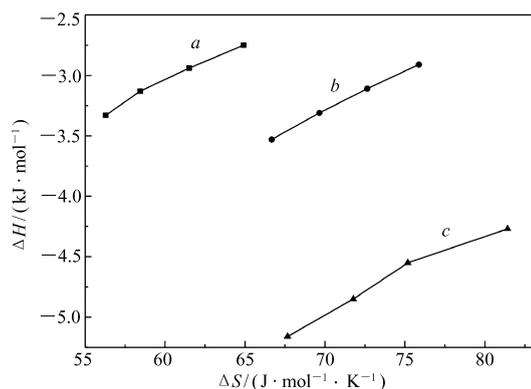


图2 3种 N -酰基- L -丝氨酸钠表面活性剂的熵-焓补偿图

Fig. 2 Enthalpy-entropy compensation plots of themicellization of sodium N -acyl- L -serine

a. C_8 SENa; b. C_{12} SENa; c. C_{14} SENa

- [13] YU Tao, LI Zhong, DING Wei, *et al.* Enthalpy-Entropy Compensation of Micellization of Alkyl Aryl Sulfonates in Aqueous Solutions[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(3):727-734 (in Chinese).
于涛, 李钟, 丁伟, 等. 系列烷基芳基磺酸盐在水溶液中胶束化的焓-熵补偿现象[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(3): 727-734.
- [14] ZHAO Weirong, ZHANG Shengyi. Surfactant Chemistry[M]. Hefei: Anhui University Press, 1997:207-212 (in Chinese).
赵维蓉, 张胜义. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 安徽大学出版社, 1997:207-212.
- [15] DING Wei, LIU Guoyu, YU Tao, *et al.* Molecular Dynamics Simulations and Free Energy Perturbation Calculations of Alkyl Aryl Sulfonate[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(3):638-642 (in Chinese).
丁伟, 刘国宇, 于涛, 等. 烷基芳基磺酸盐的分子动力学模拟与自由能微扰计算[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(3): 638-642.
- [16] Lee D J. Enthalpy-Entropy Compensation in Ionic Micelle Formation[J]. *Colloid Polym Sci*, 1995, **6**:539-543.

Synthesis and Thermodynamics of Micellization of Sodium *N*-Acyl-*L*-serine

LIANG Yaqing^{a,b}, HU Zhiyong^{a*}, CAO Duanlin^a

(^aSchool of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

^bDepartment of Chemistry, Changzhi College, Changzhi 046011, China)

Abstract *N*-Acyl-*L*-serine based surfactants were synthesized by using *L*-serine and three kinds of acyl chloride. The chemical structures of the prepared compounds were confirmed by ¹H NMR, ESI-MS and elemental analysis. The aggregation behaviors of sodium *N*-acyl-*L*-serine in water were investigated by surface tension at temperatures of 298 K, 308 K, 318 K, 328 K, respectively. From these measurements, the critical micelle concentrations (cmc), the surface tension at the cmc (γ_{cmc}), saturated adsorption capacity Γ_{max} and the standard thermodynamic parameters of micellization were calculated respectively. In term of the equation of cmc and temperature, the thermodynamic parameters by using phase separation model indicate that the standard Gibbs free energy (ΔG_m^0) of micellization is negative, the absolute value of the standard enthalpy of micellization, ΔH_m^0 , is much smaller than the that of $T\Delta S_m^0$ in the aqueous solution. Temperature-dependant change of the standard enthalpy of micellization shows the micellization process is enthalpy-driven. With the temperature increasing, the micellization is enthalpy-entropy compensated.

Keywords *N*-acyl-*L*-serine, micelle, thermodynamic parameter, surface activity