

二氮杂茚酮 Schiff 碱两亲配体分子的自组织特性

邵子厚* 钱向平 邹娟 杨思军

(南京大学配位化学国家重点实验室 南京 210008)

张富生

(南京大学现代分析中心 南京 210008)

摘要 本文研究了四种合成的二氮杂茚酮 Schiff 碱两亲配体分子 $C_{11}N_2H_6NC_nH_{2n+1}$ ($n=18, 16, 14, 12$) 所形成的单分子膜、双分子膜的特性, 并用透射电镜、紫外-可见光谱及微量差示扫描量热观察了在所形成的囊泡中分子的聚集形态与相变过程. 结果表明, 该系列两亲配体分子所形成的单分子膜和双分子膜具有良好的稳定性, 在稀溶液中能自组织成双层结构的囊泡.

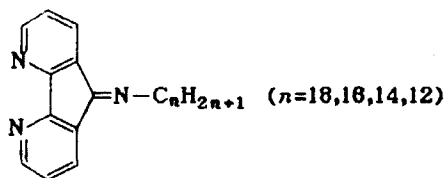
关键词 二氮杂茚酮 Schiff 碱, 两亲配体, 单分子膜, 双分子膜, 囊泡

1977 年 Kunitake 等^[1]首次发现合成的双十二烷基二甲基溴化铵具有类似磷脂分子的自组装性质, 吸引了众多学者从事膜模拟体系研究, 并取得了许多有趣的结果^[2]. 尽管已合成了二百余种成膜的两亲分子, 它们的尾链一般均由不同碳数的饱和或不饱和烃基所构成, 而大多数亲水头基则由羧酸、硫酸、磺酸或季铵盐等所构成, 只有少数的两亲分子中, 在亲水头基中引入了含氧、含氮的冠醚.

两亲配体分子是一类值得仔细研究的新型膜模拟分子^[3], 这是因为在其结构中既保持了两亲分子的特征, 又具有配体的性质. 特别是当作为配体的头基本身又作为刚性生色基团时, 不仅可以研究它们与金属离子的配位作用, 而且还可以用多种物理方法去研究它们在不同的膜模拟体系(如胶束、单分子膜、双分子膜和囊泡)中的分子聚集状态. 我们将 1,10-二氮杂菲的氧化产物——二氮杂茚酮作为刚性生色团和头基以 $C_{12}\sim C_{18}$ 烷基作为尾链, 合成了四种新型的两亲配体分子, 研究了由它们所形成的单分子膜、双分子膜及囊泡的聚集行为.

1 实验

1.1 二氮杂茚酮 Schiff 碱两亲配体分子的合成^[4]



头基, 刚性生色基 尾链

1.2 单分子膜的形成

将四种二氮杂芴酮 Schiff 碱两亲配体分子分别溶于氯仿中配成 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液, 用 HBM-H (Kyowa Kaimenkagaku, 日本) LB 仪测定, 将 $60 \mu\text{L}$ 溶液均匀滴加在由 Milli-Q 超纯水体系制得的纯水亚相的表面上, 10min 后, 以 $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 速率压膜, 自动记录 π -A 曲线.

1.3 双分子膜的形成

成膜方法如文献[5]所述, 以二氮杂芴酮与十四烷基胺所形成的 Schiff 碱两亲分子 ($n=14$) 的 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯仿溶液为成膜剂, 膜两侧溶液分别为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的金属盐溶液, 以三支饱和甘汞电极分别为膜内外溶液的工作、参比和辅助电极, 在 M 273 型电化学分析仪上研究自组装形成的双分子膜的稳定性.

1.4 囊泡的形成

将二氮杂芴酮 Schiff 碱两亲分子放入带塞试管中, 加入两次去离子水, 用超声波发生器 (H66025T, 无锡超声电子设备厂) 震荡 30min, 可自组织形成囊泡乳液, 静置 30min 后, 取 2~3 滴上部乳液滴加到喷碳火棉胶膜的 200 mesh 铜网上, 真空干燥后, 用 JEM-200CX (JEOL, 日本) 透射电镜观测微囊的形貌.

1.5 微囊中分子聚集形态的研究

1.5.1 紫外-可见光谱 取 2mL 两亲配体的 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 无水乙醇溶液, 放入 0.5cm 的比色皿中, 用紫外-可见光谱仪 (Shimadzu Model 310, 日本) 测得处于单分散状态的吸收峰, 再用超声制得的囊泡乳液测得双分子膜聚集态的光谱.

1.5.2 微量差示扫描量热 取所制得的囊泡乳液 0.5mL, 装入密封的铝合金样品管中, 用微量差示扫描量热仪 Micro-DSC (Setaram, 法国), 研究其相变过程. 升温速率: $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

两亲分子的聚集行为取决于它们的特性、浓度以及所用的溶剂、不同组织结构的制备方法^[6]. 图 1 为两亲分子浓度在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 单分子层 π -A 等温线. 四条 π -A 曲线 (a~d) 的形状基本相同, 仅曲线 c、d 比 a、b 更陡些, 它们的崩溃压在 $40 \sim 45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,

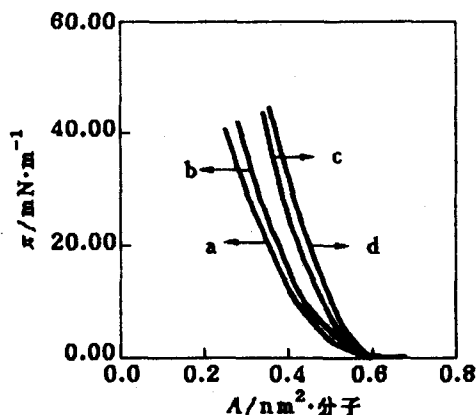


图 1 两亲分子的表面压曲线

a— $n=12$; b— $n=14$; c— $n=16$; d— $n=18$.

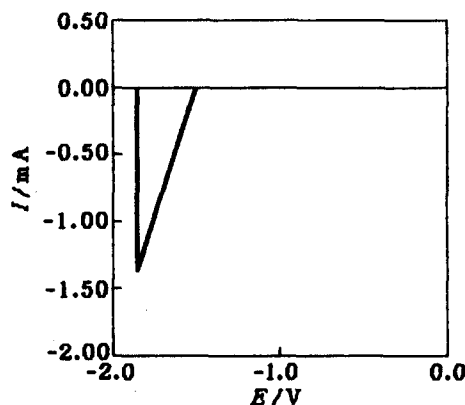


图 2 两亲分子 ($n=14$) 的稳定性

膜两侧溶液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CrCl_3 溶液

将曲线 b 外推至 $\pi=0$ 处所求得单分子截面积为 0.4nm^2 , 此值与用空间充填的分子模型估算值一致, 刚性生色基团平面垂直于水面排列. 当亚相中存在着金属离子, 例如 Ag^+ 时, 所得到单分子膜要比以纯水为亚相时更加稳定, 以 AgNO_3 为亚相时两亲分子 ($n=14$) 的 20 层累积膜的紫外-可见光谱表明, 界面上发生了配位作用, 在 197.1nm 处产生了一个新峰^[4].

图 2 为在 Teflon 杯小孔 ($d=1.0\text{mm}$) 上, 当两侧溶液为 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CrCl_3 时的单电位扫描图. 由图可知, 两亲配体分子 ($n=14$) 的双分子膜的击穿电压高达 1.85V , 具有很好的稳定性, 其击穿压超过磷脂双分子膜击穿压 ($V_b=200\text{mV}$) 9 倍以上^[7], 用其它过渡金属溶液作为膜两侧的溶液, 亦得到相近的结果. 主要因为在自组装为双分子膜过程中, 分子间除了尾链的疏水相互作用外, 作为刚性部分的二氮杂芴酮之间有 $\pi-\pi$ 相互作用, 以及它的两个氮杂原子的电子给体的性质, 能与溶液中过渡金属离子作用, 有利于两亲分子在液-液界面上的有序排列.

利用囊泡作为细胞的模型是最合适的^[6], 我们选用 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ 的烷基胺与二氮杂芴酮反应, 使形成的两亲配体中烷基链的碳数超过 10 个, 以保证其自组装成双分子层的能力^[2]. 在超声波的作用下, 随着尾链碳数的增加, 容易形成稳定的囊泡乳液, 超声时间亦可相对缩短. 电镜观测的结果表明, 所有合成的四种两亲配体分子均可形成稳定的囊泡. 图 3 为两亲配体分子 ($n=16$) 所形成的囊泡形貌, 它们的直径约在 $60\sim 500\text{nm}$ 之间, 双层厚度约为 5nm .

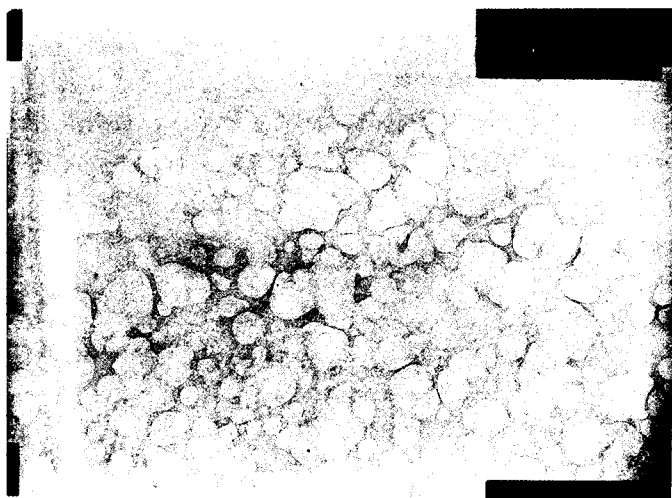


图 3 两亲配体分子 $\text{C}_{11}\text{N}_2\text{H}_6\text{NC}_{16}\text{H}_{33}$ 的囊泡形貌 (放大倍数 37 000)

尽管有多种物理方法如荧光偏振、浊度和正子湮灭等可以用于研究两亲分子的聚集态的相变, 但以 DSC 法最为直接和普遍^[8]. 图 4 为用超声制得的微囊的 DSC 曲线, 它们都有明显的吸收峰, 这对应于从凝胶态至液晶态的转变, 即两亲配体在膜内的聚集是从短程有序排列转为短程无序长程有序的状态. 从图 4 可看出, 随着尾链碳数的增加, 它们的相变温度 T_c 也随之增加, 这是由于从有序的凝胶态转为自由度增大的液晶态的过程需要吸收能量, 尾链间的相互作用对形成稳定的双分子层有重要贡献^[9], 尾链中碳数愈多, 所需吸收的能量也愈大, 相变温度随之升高.

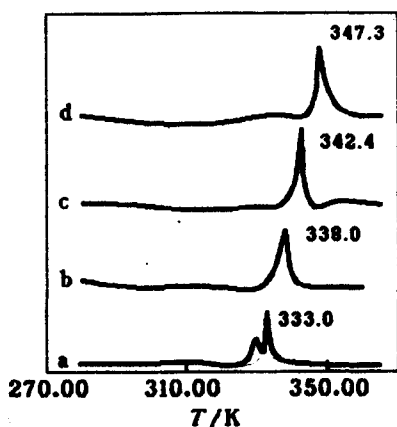


图4 两亲分子 $C_{11}N_2H_6NC_nH_{2n+1}$ 在稀溶液中的 DSC 曲线

a— $n=12$; b— $n=14$; c— $n=16$; d— $n=18$

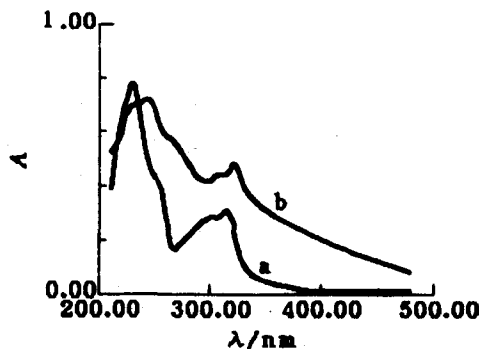


图5 两亲配体分子 $C_{11}N_2H_6NC_{18}H_{37}$ 在无水乙醇溶剂中 (a) 和超声形成的囊泡乳液 (b) 的紫外-可见光谱

当两亲分子中含有刚性生色团时, 往往可以通过紫外-可见光谱的吸收峰的改变来表征其在膜内的聚集行为^[10]. 图5为 C_{18} 尾链的二氮杂茛酮 Schiff 碱两亲分子的电子吸收谱图, 二氮杂茛酮生色团在囊泡双层膜内定向聚集, 彼此的相互作用不同于单分子状态, 出现在光谱上则是明显的红移, 这是由于单尾链的两亲分子链长对于整个分子在膜中的相互作用具有较大的影响^[11], 两亲配体分子 $C_{11}N_2H_6NC_nH_{2n+1}$ 以较大的倾角取向形成 J 聚体^[12].

综上所述, 我们所合成的单链二氮杂茛酮 Schiff 碱两亲分子, 均可在水溶液的界面上形成单分子膜、双分子膜及以双分子膜为基本结构特征的囊泡, 从而提供了一类新型的膜模拟体系, 用于研究生物膜的功能. 由于将二氮杂茛酮的结构作为刚性生色团引入两亲分子, 不仅可以研究其自身在膜内的分子聚集行为, 还可以研究在不同金属离子存在下, 对于分子的聚集态的影响, 为金属离子与双分子膜之间的相互作用的研究提供了一个极好的模型体系.

参考文献

- 1 Kunitake, T.; Okahata, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3860.
- 2 Ishikawa, Y.; Kunitake, T., *Org. Synth. Chem. (Jpn)*, **1989**, *47*, 535.
- 3 Fuginami, T.; Fukuzawa, S., *Surface (Jpn)*, **1990**, *28*, 644.
- 4 Tai, Z. H.; Zhang, G. C.; Qian, X. P.; Xiao, S. J.; Lu, Z. H.; Wei, Y., *Langmuir*, **1993**, *9*, 1601.
- 5 邵子厚, 余宝源, 朱德熹, *生物化学与生物物理进展*, **1989**, *5*, 365.
- 6 Fendler, J. H., *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 877.
- 7 Tien, H. Ti., *"Bilayer Lipid Membrane: Theory and Practice"*, Marcel Dekker, New York, **1974**.
- 8 Okahata, Y.; Ando, R.; Kunitake, T., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 789.
- 9 Murakami, K.; Nakano, A.; Yoshimatsu, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3613.
- 10 Nakashima, N.; Kunitake, T., *Chem. Lett.*, **1983**, 1557.
- 11 Kimizuka, N.; Kunitake, T., *Surface (Jpn)*, **1989**, *27*, 612.
- 12 Shimomura, M.; Ando, R.; Kunitake, T., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1134.

Study on the Self-organization of Diazafluorenone Schiff Base Amphiphilic Ligands

Tai, Zi-Hou* Qian, Xiang-Ping Zou, Juan Yang, Si-Jun

(State Key Laboratory of Coordination of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Zhang, Fu-Sheng

(Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract Four kinds of amphiphilic ligands, diazafluorenone Schiff bases, were designed and synthesized to study the properties of self-organization. The surface pressure-area isotherms and the breakdown voltage were measured. The aggregate morphology of the amphiphiles in vesicle was examined by transmission electron microscopy (TEM) and UV-vis spectroscopy. The gel-to-liquid crystal phase transition of the bilayer was shown by differential scanning calorimetry (DSC). These results indicate that the amphiphilic ligand, diazafluorenone Schiff base, is a new type of membrane mimetic agent and provides a good model system for studying the interactions between metal ions and amphiphiles.