

双头基两亲分子在气液界面的 Langmuir 铺展膜结构*

吕庆¹ 李林² 刘鸣华¹(中国科学院化学研究所 分子科学中心 ¹胶体与界面科学开放实验室, ²高分子物理国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 用表面压-面积等温线, 原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)对两种具有不同取代位置的新型双头基两亲分子(bolaamphiphile)A 和 B 在气液界面形成的 Langmuir 铺展膜的结构进行了研究, 化合物 1, 20-二十碳二- β -萘酯(B)在气液界面形成了拉伸型 Langmuir 单分子膜, 而化合物 1, 20-二十碳二- α -萘酯(A)在气液界面则形成了具有三层分子厚度的二维结晶膜。

关键词: 双头基两亲分子, 气液界面, 拉伸型单分子膜

双头基两亲分子(bolaamphiphile)是指两个极性基团通过一根或多根疏水链以共价连结的一类特殊两亲分子^[1, 2]。研究发现, 这种构型的两亲分子与一种天然古生物细菌(archaeobacteria)的膜脂分子构型相似。这类细菌能够在高温、高盐度、强酸等严酷环境中保持稳定, 这主要是由于此类双头基两亲分子在生物体内形成了单分子层囊泡, 因而表现出独特的物化性能^[3-7]。近年来, 关于此类构型的双头基两亲分子在气液界面及溶液中的组装行为吸引了众多的研究者^[8, 9]。具有这种构型的化合物在光化学修饰、配体识别、生物矿化、凝胶化溶剂、药物缓释及载体、催化等方面具有广泛用途。另一方面, 这类双头基两亲分子在气液界面上的可能排列方式主要有三种^[10, 11](图 1): a) 平躺构型; b) 拉伸构型; c) 倒 U 型。进行这些构型的研究可以为设计新的分子组装体、构筑新型有序分子薄膜以及开发新材料提供新思路。然而目前有关这方面的研究还非

常少。在研究这种双头基两亲分子在界面的组装行为时发现, 对于两头含有两个苯并咪唑的双头基两亲分子体系, 在银离子的诱导下, 当其中间的链长大于等于 6 时, 就可以形成倒 U 型排列的单分子膜, 这是迄今发现的可以形成倒 U 型构型的最短中间链^[12]。本文将报导一类新型的双头基两亲分子(图 2, 简称为 A 和 B)在界面铺展时形成的拉伸构型单分子膜。更加有趣的是, 仅微小改变双头基两亲分子的构型(分别取代在萘酚的 α 和 β 位), 我们就可以获得具有多层排列的拉伸型 Langmuir 铺展膜。

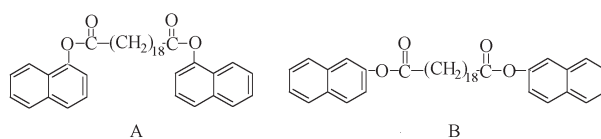


图 2 新型双头基两亲分子 1, 20-二十碳二- α -萘酯(A)和 1, 20-二十碳二- β -萘酯(B)

Fig. 2 Structures and abbreviations of the bolaamphiphilic naphthol derivatives used in this work

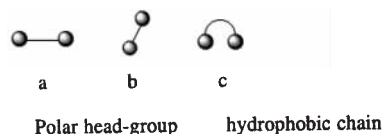


图 1 双头基两亲分子在气液界面上的可能排列构型
Fig. 1 Possible configurations of the monolayer at the air/water interface formed by bolaamphiphile

(a) flat, (b) stretched, (c) reverse U-shaped

1 实验部分

1.1 合成 1, 20-二十碳二- α -萘酯(A)和 1, 20-二十碳二- β -萘酯(B)

将 1, 20-二十碳二酸(1.5 g)与 7 mL 二氯亚砷加热回流 6 h, 冷至室温, 用旋转蒸发器除去过量二

氯亚砷后,再用甲苯稀释此酰氯化产物并恒压滴定于 α -萘酚或 β -萘酚的甲苯溶液. 搅拌 24 h 后,除去溶剂,水洗所得固体,干燥后用氯仿重结晶两次,得到白色(1, 20-二十碳二 α -萘酯)或淡黄色(1, 20-二十碳二 β -萘酯)固体. (A) mp: 94–95.5 °C, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.27 (s, $-(\text{CH}_2)_{14}-$, 28H); 1.9 (m, 4H); 2.7~2.8 (t, 4H); 7.45~7.55 (m, 8H); 7.75 (m, 2H); 7.9 (d, 4H). (B) mp: 89–90 °C, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.27 (s, $-(\text{CH}_2)_{14}-$, 28H); 1.9 (m, 4H); 2.7~2.8 (t, 4H); 7.24 (m, 2H); 7.45~7.55 (m, 6H); 7.8~7.9 (m, 6H).

1.2 试剂和方法

甲苯、二氯亚砷、 α -萘酚、 β -萘酚及氯仿等所用试剂均为分析纯(北京化工试剂厂). 本实验所用水为二次水.

配制 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 A 和 B 溶液,分别将它们滴加在 KSV 小槽的气液界面上,等氯仿挥发 20 min 后,以 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率匀速推压. 采用垂直拉膜法将界面上的膜转移到云母上,用原子力显微镜观察表面形态. 所有实验均在室温下进行.

1.3 仪器

室温下用 KSV 表面膜天平(KSV, 芬兰)测定表面压-面积等温线. 用原子力显微镜(Nanoscope IIIa, Digital Instruments)观察 Langmuir-Blodgett 膜的形态.

2 结果与讨论

图 3 是室温时双头基两亲分子 A 和 B 的表面压-面积等温线. 由图看出, A 和 B 分别在 $0.2 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 和 $0.45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 时表面压开始增大. 化合物 B 的分子极限面积是 $0.35 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$,而对于化合物 A,由等温线可以看出,没有明显的相变区,分子极限面积为 $0.16 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$. 根据 CPK 模型,如果假设化合物 B 采取拉伸构型,那么,可以合理地认为它形成了单分子膜. 但是对于化合物 A,极限面积太小,无论用以上哪种模型,都不可以解释. 然而,多次实验表明,化合物 A 的等温线是可以重复的,因此可以肯定化合物 A 在气液界面形成了某种有序排列.

为了进一步证明化合物 B 形成的拉伸构型,同时解释化合物 A 形成的 Langmuir 铺展膜结构,更

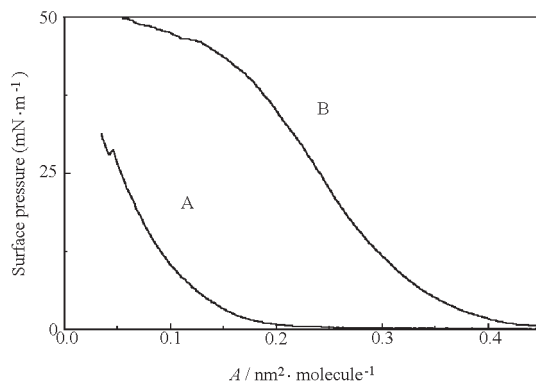


图 3 化合物 A 和 B 在水气界面形成的 Langmuir 铺展膜的表面压-面积等温线

Fig. 3 Surface pressure-area isotherms of the Langmuir films of compound A and B at the air/water interface

好地进行实验对比,我们选择低膜压时将化合物 A 和 B 形成的 Langmuir 铺展膜转移单层到云母上,用原子力显微镜(AFM)观察了它们的形貌(图 4). 从图 4a 可以看出,化合物 A(转移膜压为 $4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)形成了结晶性薄膜,此薄膜非常平整,厚度 $\sim 9 \text{ nm}$. 图 4b 是将 B 在表面压为 $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时转移一层到云母上的 AFM 图,它的形貌与 A 相比有很大不同,表现出连续起伏的岛状表面形态. B 形成的膜的厚度 $\sim 3.7 \text{ nm}$. 从以上这些实验结果可以认为,化合物 B 的确形成了拉伸型的单分子膜,而化合物 A 则形成了结晶状薄膜. 另一方面,由 PM3 理论计算得到化合物 A 和 B 的分子长度分别为 3.7 和 4.0 nm . 这表明,在化合物 B 形成的单分子膜中,长链采取倾斜方式排列,而化合物 A 形成的是一个二维晶体薄膜.

A 在气液界面形成的这种有序结构可以通过 X 射线衍射进一步得到证明. 将 A 转移 20 层(转移膜压为 $4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)的 XRD 衍射图得到四个衍射峰,分别是 $2\theta = 2.88^\circ, 5.66^\circ, 8.44^\circ, 11.29^\circ$, 由布拉格方程($2d\sin\theta = n\lambda$)计算所得 $d = 3.02 \text{ nm}$,结合上述 AFM 所测的晶体高度($\sim 9 \text{ nm}$),可进一步表明, A 在界面上形成了面间距为 3.02 nm 的厚度为 3 层的层状晶体.

3 结论

本文用表面压-面积等温线,原子力显微镜

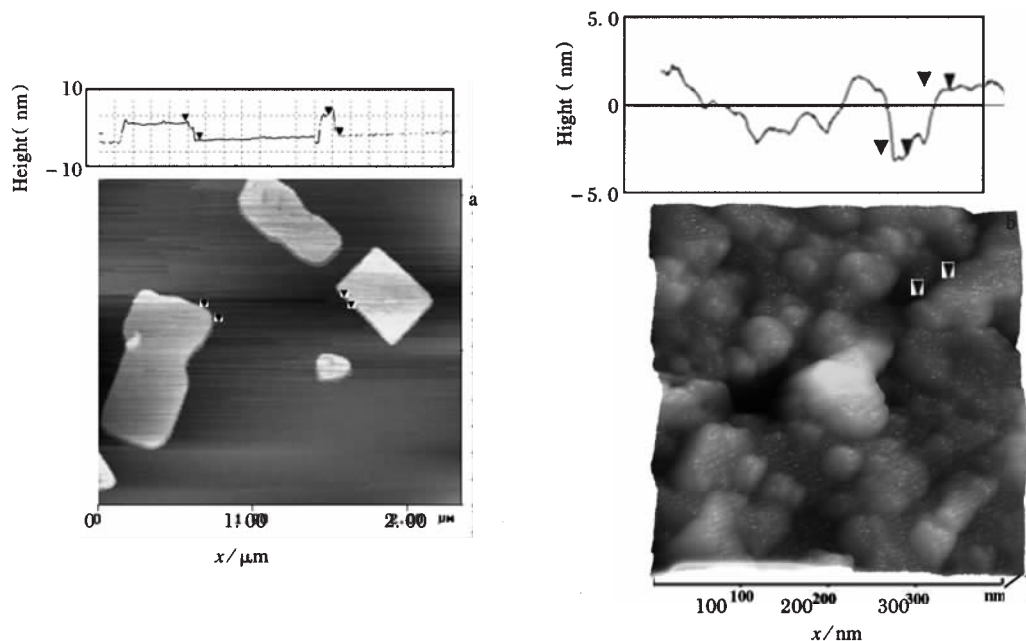


图4 一层转移膜的原子力显微镜图(AFM)

Fig. 4 AFM images of one-layer Langmuir film of compound A

a) $4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, b) $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

(AFM)对两种具有不同取代位置的新型双头基两亲分子(bolaamphiphile)A和B在气液界面形成的Langmuir铺展膜的结构进行了研究,结果表明,化合物B在气液界面形成了拉伸型Langmuir单分子膜,而对于化合物A,由X射线衍射(XRD)实验表明,它在气液界面则形成了具有三层分子厚度的二维结晶膜.这种不同的结构仅仅是由于对于萘酚的不同取代位置所造成的.萘环是一个具有光活性的重要基团,这种分子的不同排列方式将对其光化学与光物理行为产生显著影响,相关工作正在深入研究中.

References

- 1 Fuhrhop J H, Fritsch D. *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*: 130
- 2 Fuhrhop J H, Mathieu J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*: 100
- 3 Gliozzi A, Relini A. In *Handbook of Nonmedical Applications of Liposomes*, 2nd Ed. Tokyo: CRC press, 1995, 329
- 4 (a) Fuhrhop J H, David H H, Mathieu J, Liman U, Winter H J, Boekema E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*: 1785
(b) Fuhrhop J H, Liman U, Koesling V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*: 6840 (c) Fuhrhop J H, Dragan S, Christoph B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*: 1600
- 5 Muñoz S, Mallén J, Nakano A, Chen Z, Gay I, Echegoyen L, Gokel G W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*: 1705
- 6 Liang K N, Hui Y Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *114*: 6588
- 7 Escamilla G H, Newkome G R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*: 1937
- 8 Fornasier R, Scrimin P, Tecilla P, Touellato U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*: 224
- 9 Clary L, Gadras C, Greiner J, *et al.*, *Chem. & Phys. Lipids*, **1999**, *99*: 125
- 10 Matuo H, Rice D K, Balthasar D M, Cadenhead D A. *Chem. Phys. Lipids*, **1982**, *30*: 367
- 11 Vögel V, Möbius D. *Thin Solid Films*, **1985**, *132*: 205
- 12 Liu M H, Cai J F. *Langmuir*, **2000**, *16*: 2899

Structures of Langmuir Films of Bolaamphiphiles at the Air/Water Interface*

Lü Qing Li Lin Liu Ming-Hua

(¹ *Laboratory of Colloid and Interface Science, ² State Key Laboratory of High Polymer Physics and Chemistry, Center of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Bolaamphiphile, in which two head groups are linked by one or two hydrophobic chains, has been attracting much interest in recent years. The structures of the Langmuir films spread from two novel bolaamphiphiles containing α -naphthyl and β -naphthyl groups at the air/water interface have been investigated. Surface pressure -area isotherms, AFM and XRD measurements reveal that when spreading at the air/water surface, the molecule containing α -naphthyl forms a triple-layer Langmuir film, while the one containing β -naphthyl forms a stretched monolayer.

Keywords: Bolaamphiphile, Air/water interface, Stretched monolayer