

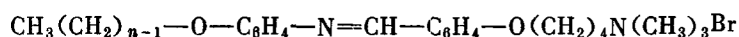
含 Schiff 碱基双分子膜聚集状态对荧光效率的影响

吴立新* 田永驰 梁映秋

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023) (南京大学化学系, 南京 210008)

关键词: 双分子膜 荧光 聚集态

合成双分子膜的功能化是近年来引人注目的研究课题之一, 它为以可控制方式合成开发功能材料和仿生器件提供了一条趋于实际意义的途径^[1]。最近我们合成了含 Schiff 碱基的单链双亲性分子(缩写为 C_nSBC_4N)



并已证实当尾链碳原子数 $n \geq 7$ 时, 在稀水溶液中可自组织形成囊泡状双分子膜^[2]。示差扫描量热分析(DSC)结果表明, 上述双分子膜在升温过程中均经历凝胶-液晶相变, 即组织体内分子由密堆积、短程有序向松散堆积、长程有序状态转变。这种相变性质为实现膜的功能化提供了基本条件。Belletete^[3, 4]研究了 Schiff 碱基在有机溶剂中的发光特性及其与极性有机分子之间的基态和激发态相互作用。本文报导一个新的现象: 双分子膜中 Schiff 碱基的荧光发射强度极敏感地受水溶液中膜相态的影响, 分子间紧密堆积大大地增强了其发光效率。

将样品 $C_{12}SBC_4N$ 用高纯去离子水配成 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液(pH = 6.3)。该溶液在 5—10°C 下超声(CSF-1B, 上海超声仪器厂)振荡 10 分钟, 并于 5°C 水浴中放置 30 分钟后进行变温光谱测量。温度用 KDS-2 型温度显示器读出。每个测量点稳定 20 分钟。荧光光谱在 Spex Fluorolog 荧光分光光度计上测量, 前表面散射方式。样品于无水乙醇溶液中的浓度及测试条件均与水溶液相同。

$C_{12}SBC_4N$ 双分子膜在变温条件下的荧光激发和发射谱示于图 1。激发谱的监测波长为 370nm, 发射谱的激发波长为 305nm。由图中可以看到, 激发谱峰位于 313nm, 很好地对应于 Schiff 碱基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的强吸收^[5], 而荧光发射峰位于 358nm。随着温度的升高, 激发谱和发射谱峰的强度同时下降, 在 30—40°C 和 45—55°C 温度区间发生突变, 这恰好对应于双分子膜的相变温区。值得注意的是, 激发谱峰强度表现出对相态变化的敏感性。这表明基态电子结构显著地受到了分子间堆积密度的影响。故荧光发射强度的降低不能单纯地归结为聚集体激发态相互作用特征。在相变温度以下时, 双分子层紧密排列使分子运动受阻, 减少了耗能途径, 因而荧光强度较强。在相变温度以上时分子受到的限制减小, 激发能通过分子的异构化、内旋转等耗散掉, 降低了荧光强度。

为了清楚地看到荧光强度与相变的关系,在图2中将 $C_{12}SBC_4N^+$ 双分子膜的DSC结果与其荧光强度对温度的依赖关系作一对比。出现在DSC曲线上的吸热峰位于 37°C ,它被归属为凝胶-液晶相变峰。双分子膜中的分子经历了这样的相变后,其堆积态变得松散。与此相对应,荧光的激发和发射强度降低了一半以上。进而,随着温度的继续上升,达到DSC曲线给出的另一相变温度 45°C 以上时,荧光几乎完全消失。有趣的是, $C_{12}SBC_4N^+$ 分子分散在乙醇中时

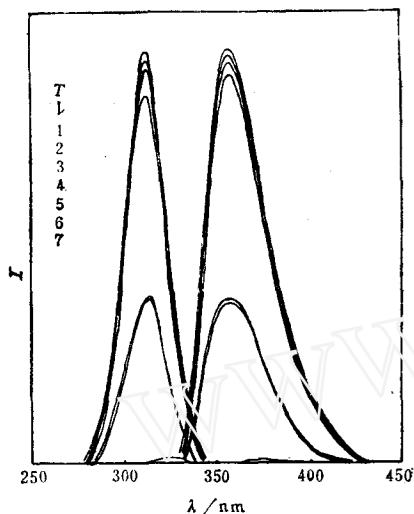


图1 $C_{12}SBC_4N^+$ 双分子膜变温荧光激发谱和发射谱
Fig.1 Excitation and emission of $C_{12}SBC_4N^+$ bilayer membrane at various temperatures, (1) 5.0°C , (2) 10.0°C , (3) 20.2°C , (4) 30.2°C , (5) 40.2°C , (6) 45.0°C , (7) 55.0°C

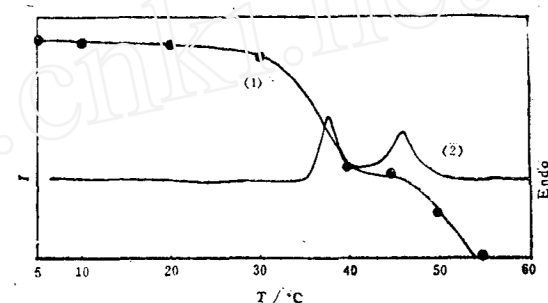


图2 $C_{12}SBC_4N^+$ 双分子膜荧光强度随温度变化曲线(1)和示差扫描量热曲线(2)
Fig.2 Dependence of fluorescence intensity of $C_{12}SBC_4N^+$ bilayer membrane on temperature and its differential scanning calorimetry

几乎没有荧光发射,这表明处于单分散状态的 $C_{12}SBC_4N^+$ 分子的荧光发光效率极低,而只有紧密的聚集方可增大发光效率。由此可见,荧光发射强度 I 按聚集状态呈 $I(\text{凝胶态}) > I(\text{液晶态}) > I(\text{分子分散})$ 的顺序变化。类似地,在尾链 $n=7, n=10$ 和 $n=16$ 的双分子膜中也发现了上述发光强度与相态的依赖关系。因此,在刚性基质膜中Schiff碱基的荧光强度增大是一个较为普遍的现象。此外,束缚于双分子膜表面的花菁染料亦被证明其荧光强度受聚集状态的影响,即膜的流动性减小导致荧光增强^[6]。所有这些事实提供了一个有意义的启示:改变双分子膜的聚集状态可以有效的控制激发能的流动。这为双分子膜的进一步功能化提供了又一种可能性。目前,我们正在研究这一系列合成双分子膜的激发能转移及其与膜的物理状态关系。

参 考 文 献

- 1 Fendler J H. *Acc. Chem. Res.*, 1980, 13:7
- 2 吴立新, 梁映秋. 吉林大学自然科学学报, 1992, 增刊, 即将发表
- 3 Belletete M, Durocher G. *Can. J. Chem.*, 1979, 57:2539
- 4 Belletete M, Durocher G. *Can. J. Chem.*, 1982, 60:2332
- 5 吴立新, 田永驰, 梁映秋. 物理化学学报, 1992, 8(3):304
- 6 伍炯如, 田永驰, 梁映秋. 化学学报, 1990, 48:148

THE INFLUENCE OF AGGREGATION OF BILAYER MEMBRANE CONTAINING SCHIFF BASE MOIETY UPON THE FLUORESCENCE EFFICIENCY

Wu Lixin* Tian Yongchi

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Liang Yingqiu

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

ABSTRACT

Single chain amphiphiles containing Schiff base chromophore can organize into bilayer membrane as vesicles in aqueous solution. The fluorescence excitation and emission intensities of Schiff base group are markedly influenced by the phase states of the bilayer membrane. At $T < 30^{\circ}\text{C}$, fluorescence intensities decrease slightly, but drastically between $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ and between $45\text{--}55^{\circ}\text{C}$, just corresponding to the phase transition temperatures 37°C and 46°C respectively, given by DSC. So the tight arrangement in molecules greatly enhances the lumination efficiency. According to the aggregate states, the fluorescence emission intensity follows the series as: $I(\text{gel state}) > I(\text{liquid state}) > I(\text{molecular dispersion state})$.

Keywords: Fluorescence, Bilayer membrane, Schiff base, Phase transition