

含 Schiff 碱基双分子膜聚集态的 pH 依存性

吴立新 田永驰*

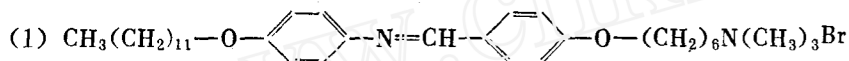
梁映秋

(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: Schiff 碱 合成双分子膜 聚集状态 电子光谱

合成双分子膜是近年来出现的一类重要的超分子化学体系, 它具有多方面模拟生物膜功能的性质^[1], 是目前国际上极引人注目的研究领域. 含有 Schiff 碱基的双亲性分子 (1) 的稀水溶液在超声波作用下, 可形成其壁为双分子膜结构的球形囊泡^[2].



示差扫描量热分析 (DSC) 表明, 该双分子膜从凝胶相到液晶相的相变温度 T_c 为 32°C. 由于 Schiff 碱基在膜内的质子化行为与视网膜中视色素的光化学过程密切相关, 所以研究上述合成双分子膜的质子化过程有着重要的膜模拟化学意义. 本文简要报导双分子膜 (1) 在不同相态的质子化行为, 讨论了这些过程的光谱特征.

将样品 (1) 配成浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液, 所用水纯度为 15M Ω . 酸碱性能用分析纯浓盐酸和氢氧化钠调节. 将配成的样品溶液在 5—10°C 超声振荡 (CSF-1B 型, 上海超声仪器厂) 10 分钟, 并于 5°C 恒温水浴中放置 30 分钟后进行变温光谱测定. 温度读出使用 FDX-2 型温度显示器. 每个温度测量点稳定 20 分钟, 光谱仪为 Beckman DU-7 型分光光度计.

高于相变温度 ($T = 35^\circ\text{C} > T_c$) 时, 测得的不同 pH 值条件下双分子膜的紫外电子吸收光谱示于图 1. 由图中看到 pH 为 13.0 时, 光谱呈强双吸收峰, λ_{max} 分别为 330nm 和 288nm, 分别归属为 Schiff 碱基单体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和由于聚集体产生的激子态跃迁^[3]. 这类由于分子聚集导致的吸收峰蓝移现象可根据分子激子理论解释为形成了 H-聚体, 即在聚集体中单体的跃迁矩以相互平行方式排列. 增加溶液酸度, 单体峰 (330nm) 减弱, 而同时聚集体峰 (288nm) 相对强度增加. 这种趋势持续至 pH = 4.0, 则单体峰基本消失, 而聚集体峰进一步加强. 当把溶液酸度增大至 pH = 1.8 和 1.2 时, 可以看到不仅聚集体峰的强度增强, 并且有一定的蓝移现象 (pH 为 1.2 时 $\lambda_{\text{max}} = 282\text{nm}$). 上述事实表明 $T > T_c$ 时, 酸性的增加促进了聚集体形成, 且在 $T > T_c$ 时, H-聚体内分子排布更为紧密.

溶液温度低于相变温度 $T = 10^\circ\text{C} < T_c$ 时, 改变 pH 条件得到的一系列吸收光谱如图 2 所示. 可以看到 pH 为 13.0 时, 光谱特征呈双峰结构, λ_{max} 分别为 330nm 和 292nm, 与 $T > T_c$ 条件下相应的电子吸收光谱相似, 对应于典型的单体和聚集体共存状态. 当 pH 为 10.3 时,

单体峰减弱,同时聚集体峰增强。但进一步增加酸性则看到了完全与前不同的光谱特征。例如 pH = 4.0 时聚集体峰已大大减弱,而同时在长波方向出现了很宽的肩峰。随着 pH 值的减小,这一变化趋势更为明显, pH 分别为 1.8 和 1.2 时,光谱在 365nm 处出现一个新的宽而强

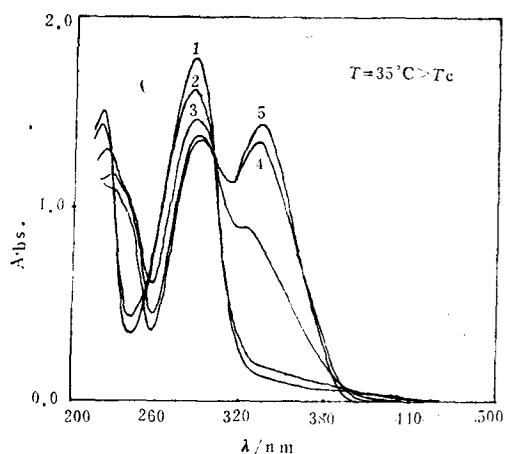


图1 温度高于 T_c 时, 双分子膜 (1) 水溶液在不同 pH 条件下的紫外吸收光谱

Fig.1 UV absorption spectra of the aqueous bilayer membrane (1) with various pH values at $T > T_c$

1) pH = 1.2; 2) pH = 1.8; 3) pH = 4.0;
4) pH = 10.3; 5) pH = 13.0

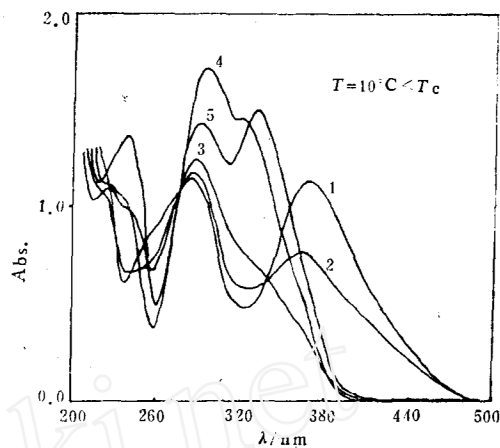


图2 温度低于 T_c 时, 双分子膜 (1) 水溶液在不同 pH 条件下的紫外吸收光谱

Fig.2 UV absorption spectra of the aqueous bilayer membrane (1) with various pH values at $T < T_c$

1) pH = 1.2; 2) pH = 1.8; 3) pH = 4.0;
4) pH = 10.3; 5) pH = 13.0

的吸收峰。同时聚集体峰亦保持相当的强度。这一吸收峰指认为 $\overset{H}{-N=CH-}$ 的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收, 即质子化的 Schiff 碱电子吸收^[4]。由于质子化的 Schiff 碱基带有一个正电荷, 以至于分子在溶液中相互排斥作用较大而不聚集^[5], 故认为质子化的分子均处于单分散状态。

总之, 本文结果首次给出了合成双分子膜中, 质子化条件对聚集态的影响。在液晶条件下, 质子浓度的增加促进聚集; 而在凝胶相温度下, 质子浓度增加在一定条件范围内促进聚集, 而进一步加大质子浓度则导致 Schiff 碱的质子化并部分瓦解聚集体。这里面的深刻本质十分引人注目, 我们正在研究, 将另文报导详细结果。

参 考 文 献

- 1 Fendler J H. Membrane Mimetic Chemistry. New York, Wiley-Interscience, 1982
- 2 吴立新, 梁映秋. 即将发表
- 3 Ishikawa Y, Nishimi T, Kunitake T. *Chem.Lett.*, 1990: 165
- 4 Lewis J W, Sandorfy C. *Can. J.Chem.*, 1982, 60: 1727
- 5 Tian Y, Isono N, Kawai T, et al. *Langmuir*, 1988, 4: 693

pH DEPENDENCE OF THE AGGREGATION OF A BILAYER MEMBRANE CONTAINING SCHIFF BASE MOIETY

Wu Lixin Tian Yongchi*

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

Liang Yingqiu

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

ABSTRACT

The pH dependence of ultraviolet absorption spectra of an aqueous bilayer membrane composed of single-chain ammonium amphiphile containing a Schiff base, has been studied at 10 and 35°C, which are below and above the liquid crystalline to gel phase transition ($T_c = 32^\circ\text{C}$) of the neutral solution, respectively. At 10°C, increasing acidity of the solution facilitates the formation of H-aggregate. At 10°C, the H-aggregate increases with the decrease of pH value in the range of pH 13.0—10.0. Further increase of acidity leads to the protonation of the Schiff base and thus partially disintegrates the aggregate.

Keywords: Schiff base, Synthetic bilayer membrane, Aggregation, Electronic spectra