

手性双层分子膜相转移过程的 DSC、CD和UV光谱研究

江纪修
(化学系)

摘要 用DSC、CD和UV光谱研究了单链手性化合物 C_{12} -L-Val-Azo-CmN⁺(**I**)和 C_8^F - C_2 -L-Val-Azo-CmN⁺(**II**) ($m=6; 2, m=10$) 双层分子膜的相转移过程。实验表明: 它们形成的双层分子膜相转移过程包含复杂的亚相相互作用, 膜构型转移临界点(Tc')与主相转移临界点(Tc)有较大差别: 化合物**I**-1, $Tc' > Tc$; **I**-2和**II**-1, $Tc' < Tc$; **II**-2未见明显的 Tc' ; 在双层分子膜的分子集合场中偶氮苯(发色团)的电子能级产生位移。

关键词 相转移, 膜构型, 分子集合场, 双层分子膜

生物膜和合成分子膜的相转移研究是目前热门课题。其研究的焦点是分子膜相转移过程的热力学性质、分子膜的微观结构、微环境特性及其与分子结构和膜的生物活性和物性的关系^[1~4]。日本国武教授提出分子膜相转移作用的圆二色光谱(CD)研究技术特别引人注目^[5~6]。他发现含发色基团的手性分子膜的形态、流动性、相转移和相分离作用显示敏感的圆二色特性。本文用人工合成含缬氨酸单链手性化合物^[7] C_{12} -L-Val-Azo-CmN⁺(**I**)和 C_8^F - C_2 -L-Val-Azo-CmN⁺(**II**) ($m=6, 10$), 研究其形成手性分子膜相转移过程的DSC热量图谱、CD和UV光谱特性及其与分子结构的相关性发现: ①**I**和**II**分子膜相转移过程包含复杂亚相和膜构型的转变, 而且膜构型的转变点与主相转移(main transition)临界点不同, 甚至相差很远; ②各种膜构型的分子集团可能在分子膜中形成构型畴, 构成超亚相结构; 这些超亚相的转移过程在DSC图中没有明显的特征, 在UV谱图中吸收峰的位移亦差别不大, 但在CD谱图中能显示出膜构型转移过程的显著特性; ③分子中发色团电子能级的位移是由形成膜的分子集合场的能级状态引起。

1 试样和实验方法

化合物的合成、形成分子膜的形态及其主要相转移参数已作报道^[7]。将化合物**I**和**II**, 用超声法制备成20.0m mol/L水溶液(A液); 用热分散法制备成 5.00×10^{-5} mol/L水溶液(B液)。实验用水为重蒸水。

本文1991年8月12日收到

DSC测量在Daini-Seikosha SSC-560差示扫描量热仪上进行。用二苯甲酮($mp. 48.0^{\circ}C$)作参照样校准仪器。用微量注射器取 $56\mu l$ A液置于银皿中,密封,以升温速率 $1.2^{\circ}C/min$ 扫描测量。每个样品第一次测定后,自然降至室温,冷却到 $5^{\circ}C$,再测量,如此重复2—3次。最后将样品冰冻至 $-20^{\circ}C$,再测一次。

CD和UV测量分别在JASCO J-40AS型和Hitachi 220A型自动扫描仪器上测量,将试样B液注于石英比色皿中盖紧,用连接在仪器样品架上的恒温器,依次恒温在 10.0 、 20.0 、 30.0 、 40.0 、 50.0 、 60.0 、 70.0 和 $80.0^{\circ}C$ 处30min后,同时测量CD和UV光谱。

2 实验结果与讨论

化合物I和II的DSC、CD和UV光谱测量结果示于图1~3。实验结果表明:I和II的手性分子膜相转移过程包含复杂亚相的协同作用,伴随膜构型的转变和发色基团能级的迁移。

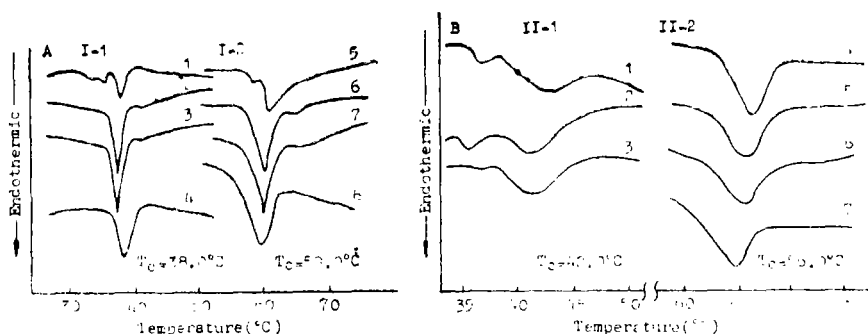


图1 化合物I和II的DSC图(升温过程)

Fig. 1 DSC thermograms of compounds I and II (heating process) curves from top to bottom were recorded in sequential measuring, curves A 4 and 8, B 3 and 7 were of frozen samples ($-20^{\circ}C$).

Sample: $56\mu l$, 20.0 mmol/L. Scanning rate: $1.2^{\circ}C/min$

2.1 相转移过程的DSC图特征

相转移过程如果由单一亚相发生,在DSC图上只出现单一尖锐的量热峰,而且往往服从某种统计分布、如高斯分布,泊松分布等,但当体系存在多个亚相时,亚相越复杂,能量差距越大,量热峰的半峰宽就越大,甚至出现分立的多个量热峰^[2]。图1显示:①含缬氨酸单链手性分子膜的相转移过程属于后者的情形,峰形宽扁,甚至出现分立峰,如化合物II-1出现前相转移峰(Pretansition);②同一样品反复缓慢升降温(升温超过 T_c),会使一些前后相转移峰消失,容易得到单一的主相转移峰,这说明反复升降温作用有利于分子的自组织化,亚相的减少及与主相群的能量平衡,特别是反复升降温后冰冻的分子膜,这种作用更明显;③分子结构不同,相转移DSC图,除峰面积和 T_c 外^[7],峰形亦有较大的差别,间隔段增加4个碳单位长度,峰形在 $<T_c$ 侧拖延,说明分子结构中的间隔长度对 T_c 前的亚相群起一定的支配作用;尾段碳氟脂链的II,虽然脂

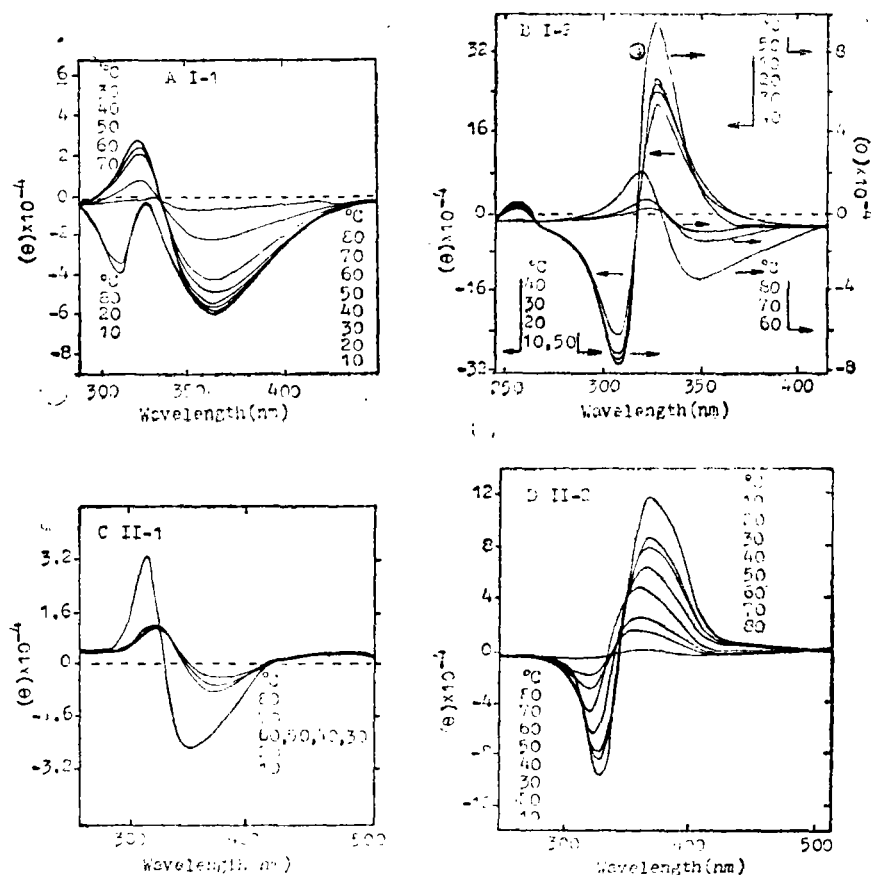


图2 化合物 I 和 II CD 光谱的温度依赖性

Fig. 2 Temperature dependence of circular dichroism (CD) spectra of compounds I and II (heating process, $[\theta]$: $\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmole}^{-1}$) concentrations of all samples: $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol./L}$

链体积大, 可弥补较大体积的缬氨酸的空间障碍, 利于分子的紧密组织, 但其紧密结合的相组成却比碳氢脂链的 I 复杂, 表现出 II 的半峰宽比 I 大, 特别间隔段较短的 II-1。

2.2 相转移过程伴随膜构型的转变

化合物 I 和 II 分子膜相转移过程引起其 CD 光谱产生很大的变化 (图 2)。表现如下特点:

(1) CD 图上摩尔椭圆值 $[\theta]$ 的温度突跃点 (T_c' ($^{\circ}\text{C}$, CD), 图 4) 与主相转移临界点 (T_c ($^{\circ}\text{C}$, DSC), 图 1) 有较大差异, 对化合物 I-1, $T_c' > T_c$ 约 24°C ; 对 I-2 和 II-1, $T_c' < T_c$ 分别约 9°C 和 24°C ; II-2 则没有明显的 $[\theta]$ 突跃。圆二色性反映与缬氨酸手性中心连接的偶氮苯发色团的定位情况。当偶氮苯发色团处于手性分子有序紧密结合的分子集团中时 (手性中心没有吸收峰), 才能诱导出圆二色性。化合物 I 和 II 的手性中心与发色团键合, 这些分子自发组织成有序排列, 并相互靠近, 使发色团定位在手性膜

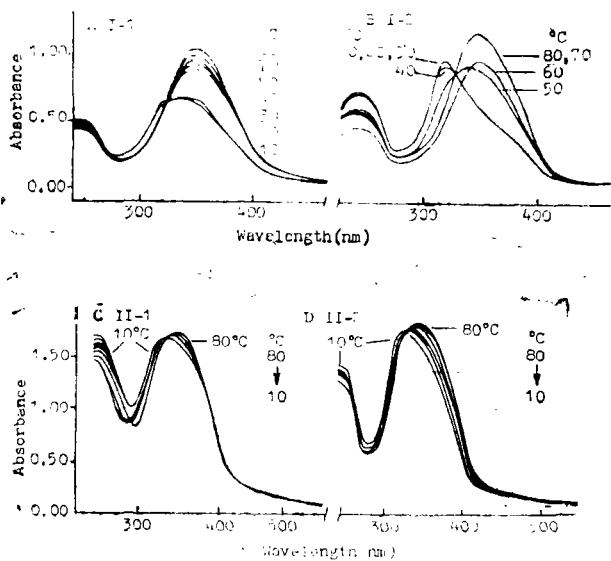


图3 化合物 I 和 II 吸收光谱的温度依赖性(升温)

Fig. 3 Temperature dependence of UV spectra of compounds I and II (heating process), concentrations of all samples: 5.00×10^{-5} mol/L

中。这些在膜中的有序集合群构成膜的构型，每个集合群可认为是构型畴，构型畴相互作用，随温度变化，因而表现出图 2 和 4 的特征。实验得出 Tc' 与 Tc 的差别，说明膜中构型转变作用的存在性，并伴随主相转移而变化，但并不一定同时发生。

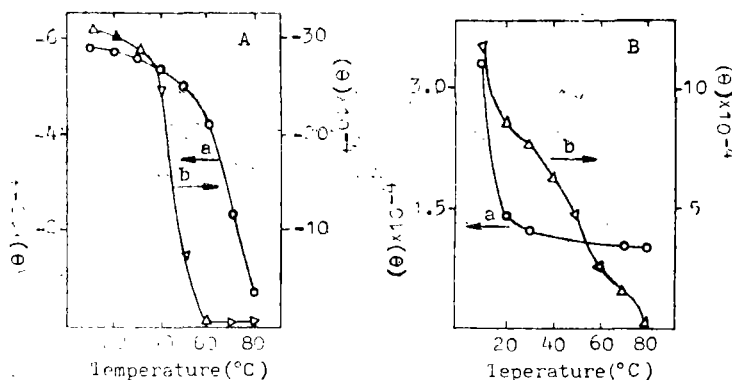


图4 化合物 I 和 II CD强度的温度依赖性

Fig. 4 Temperature dependence of CD intensity of compounds I and II (heating process, $[\theta]: \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmole}^{-1}$)
 Compound: I-1 I-2 II-1 II-2
 Curve: Aa Ab Ba Bb
 Concentrations of all samples: 5.0×10^{-5} mol/L

(2) 膜构型的稳定性受组成膜的分子结构支配。化合物 I-1 构型突变点落在液晶相范围，比膜主相还要稳定；I-2 和 II-1 则在 Tc 以下胶态相范围内就发生构型转变；

Ⅱ-2 没有明显的构型转变点, 而是随主相转移一起逐渐变化。化合物Ⅰ-1和Ⅱ-2升温到80℃时, $[\theta]-\lambda$ 曲线已变成一条靠近零的直线, 显示有序膜构型消失; Ⅱ-1在20—80℃之间只有微小的变化, 但 $[\theta]$ 值较小, 说明膜构型稳定但不对称性低; Ⅰ-2在50—60℃之间发生Cotton效应逆转, 峰值位移, 这可能是两种膜构型转变作用(图2b), 而且升温至80℃时仍能保持转变后的构型。

(3) 化合物Ⅰ-1和Ⅰ-2及Ⅱ-1和Ⅱ-2之间仅在间隔段相差4个碳单位长度, 却显示出彼此相反的Cotton效应(图2)。

2.3 相转移过程的UV光谱

UV和CD光谱一样, 反映了膜相转移过程和膜构型转变过程分子能级的迁移。化合物Ⅰ和Ⅱ具有相同的发色基团, 表现上分子尾段和间隔段的改变导致吸收峰的位移差别(图3), 例如, 在20℃时化合物Ⅰ-1和Ⅰ-2吸收峰波长分别为336和319nm, Ⅱ-1和Ⅱ-2分别为336和345nm。但当升温到80℃时, 它们分别具有相同的吸收峰位: Ⅰ-1和Ⅰ-2为348nm; Ⅱ-1和Ⅱ-2为352nm。因而, 实际上它们的峰位差是由分子在膜中有序定向和紧密排列的状态能级差引起。这种能级差随分子膜从胶态相转移到液晶相的过程而逐渐缩小, 到各向同性的溶液状态时, 这种能级差趋于零。

图3A和B有明显的峰位移。化合物Ⅰ-1, 在10~20℃时, 峰位336nm; 30~80℃时, 峰位348nm。化合物Ⅰ-2, 在10~40℃时, 峰位约320nm, 在40℃升到80℃的过程中, 峰位从340nm红移到348nm。化合物Ⅱ在10~80℃之间, 未见突跃的峰位移。与CD光谱(图2和4)比较, 虽然都显示电子能级差, 但UV和CD的 λ_{\max} 和 $[\theta]$ 随温度变化的行为并不一致。UV光谱反映分子膜的分子集合场引起发色团能级的位移(类似于络合物中配位场引起配位体能级的分裂), 而CD光谱显示膜构型转变产生的Cotton效应。

3 结论

手性分子膜相转移过程的DSC图、CD和UV光谱图可提供关于分子膜的如下信息:

①相转移的热力学参数和相组成的复杂程度; ②分子膜中膜构型的存在和随相转移过程的转变特性; ③膜的分子集合场引起膜中发色团电子能级的位移; ④形成膜的分子结构与①、②和③的关系。

含缬氨酸单链手性双层分子膜相转移过程包含复杂的亚相相互作用。它们的膜构型转变点(Tc')与主相转移临界点(Tc)有较大差别。化合物Ⅰ-1, $Tc' > Tc$; Ⅰ-2和Ⅱ-1, $Tc' < Tc$ 和Ⅱ-2没有明显的 Tc' 。 Tc' 与 Tc 的差别说明膜构型的存在性和稳定性。它们形成分子膜的分子集合场能引起偶氮苯(发色团)电子能级的位移。这些性质可能使化合物Ⅰ和Ⅱ成为膜研究的分子探针。

分子膜相转移过程的微观机制, 膜构型的微观行为和分子集合场的能级迁移还有待进一步研究。

致谢 本文研究的实验过程得到日本九州大学T. Kunitake教授和Y. Ishikawa 副教授的指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 国武丰喜等编。人工细胞へのアプローチ。化学増刊98, 1983
- 2 野岛庄ヒ, 砂本顺三, 井上圭三编。リポソーム, 南江堂, 1988
- 3 日本化学会编。机能性有机薄膜, 化学总说, 1984, 45
- 4 日本高分子学会编, Polymer Preprints, Japan, 1988 37
- 5 Nakashima N, Morimitsu K, Kunitake T. Bull Chem Soc Jpn, 1984, 57: 3253~3257
- 6 Kunitake T, Yamada N. J Chem Soc, Chem Commun, 1986(9): 655~659
- 7 江纪修, Kunitake T. 中山大学学报(自然科学版), 1991, 30(2): 1~6

The Phase Transition Behavior of Chiral Bilayer Membranes Studied by DSC, CD and UV Spectrometry

Jiang Jixiu*

Abstract The phase transition behavior of chiral, bilayer membranes was studied by DSC, CD and UV spectrometry, which are self-organized from single-chain amphiphiles containing L-valine that azobenzene: C_{12} -L-Val-Azo-CmN⁺(I) and C_m^F C-L-Val-Azo-CmN⁺(II) ($1m=6$, $2m=10$). DSC thermograms and CD and UV spectra showed that the phase transitions of their bilayer membranes consist of complex subphase interactions, that the Critical points (T_c') of membranous conformation transitions are different from that (T_c) of main phase transitions: compound I-1, $T_c' > T_c$; I-1 and II-1, $T_c' < T_c$; II-2, no obvious T_c' , and that the electronic energy level of azobenzene (chromophore) can shift in molecular cluster field of bilayer membrane.

Keywords phase transition, membranous conformation, molecular cluster field, bilayer membrane

* Department of Chemistry