

[研究简报]

带有长侧链醌类化合物的Langmuir膜及其表面电势*

黄岩谊 甘良兵 黄春辉 赵一雷 翟锦

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京, 100871)

邹永德

谭俊 赵新生

(中山大学物理系, 广州, 510275) (北京大学化学系, 北京, 100871)

关键词 泛醌, 质体醌, Langmuir膜, 表面电势, 半经验分子轨道理论

分类号 O64

泛醌(Ubiquinone)和质体醌(Plastoquinone)作为非蛋白电子载体存在于动物线粒体呼吸链和植物光合作用链中。这两类物质在生物膜上有活性^[1]。Langmuir膜是在气液界面形成的单层分子膜, 这种结构排列较为有序, 可以在一定程度上看作是生物膜的一种粗略模拟。本文研究了3种带有长侧链醌类化合物的Langmuir膜, 并利用Kelvin探针方法首次测量了膜的表面电势, 同时采用半经验分子轨道理论计算了分子的电荷密度分布及其偶极矩。

1 实验

2, 3-二甲基-5-十九烷基-1, 4-苯醌(1)、2, 3-二甲基-5, 6-二(十九烷基)-1, 4-苯醌(2)、6-甲基-2, 3-二甲氧基-5-十九烷基-1, 4-苯醌(3)参考文献[2~5]方法合成。其余试剂均为A. R. 级。实验用超纯水($\text{pH } 5.5 \pm 0.1$, $18 \pm 0.1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)为二次蒸馏水经EASYPURE RF超纯水仪(美国Barnstead公司)制备。Langmuir膜的铺展及表面压的测量由计算机控制的NMA 2001 LB膜槽(英国Nima Technology LTD)完成并记录。表面电势的测量使用NMA KP2 Kelvin探针, 其电极振荡频率约270 Hz, 表面电势及表面压随面积变化的等温线可同时由计算机记录。化合物的铺展溶液分别由相应的固体粉末溶于三氯甲烷中制成, 浓度分别为0.570、0.290和0.468 mg/mL。铺展时将溶液用微量进样器小心地滴在亚相表面, 滴加完后挥发20 min, 然后压缩($40 \text{ cm}^2/\text{min}$)。为控制亚相温度, 用HAAKE恒温系统(德国Mess-Technik GmbH公司), 包括DC1温度控制单元和K15超级恒温槽。亚相pH值及温度由GP 353 ATC pH计(英国EDT Instruments LTD)测量。半经验分子轨道计算用Cerius 2软件包中的MOPAC 6程序, 采用MINDO/3计算方法在HP 700/RX工作站上完成。

2 结果与讨论

2.1 表面压-面积(π -A)等温线与表面电势-面积(ΔV -A)等温线 化合物1、2和3在285 K的 π -A及 ΔV -A等温线见图1。其 π -A曲线有一定的相似性。对比图1(A)和(B), 发现特征转折点K所对应的分子面积分别为0.17、0.34 nm^2 , 后者正好是前者的2倍。对比化合物1、2的分子结构, 可认为此时分子的醌环垂直于水面, 分子的截面积主要由烷基链所决定, 故分子2的面积为1的2倍。但由此推算出的单个长链所占截面积(0.17 nm^2)比文献[6]结果(约0.21 nm^2)要小, 这主要是由于化合物1和2的亲水基团只是2个羰基氧, 亲水能力弱,

收稿日期: 1997-05-26 联系人: 黄春辉 第一作者: 黄岩谊, 男, 21岁, 博士研究生

* 国家自然科学基金(批准号: 29471005, 29671001)及国家攀登计划A资助课题

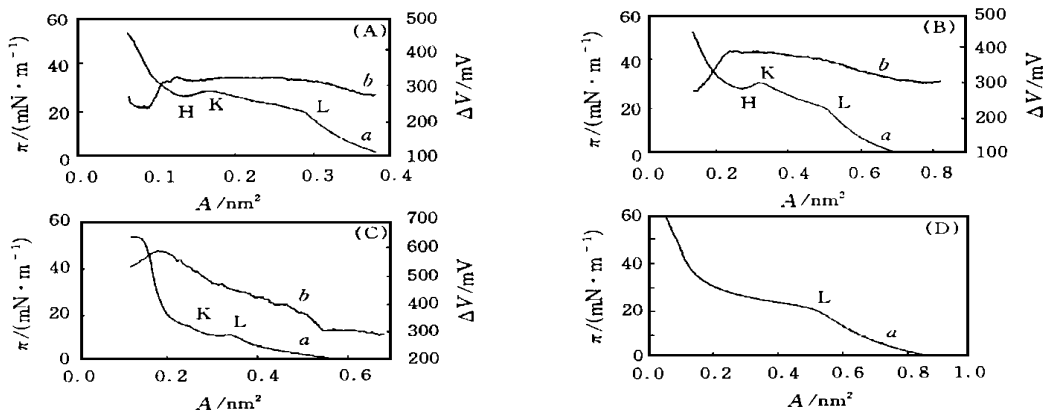


Fig 1 The π -A (a) and ΔV -A (b) isotherms of compounds 1, 2 and 3

(A) Compound 1, at 285 K; (B) Compound 2, at 285 K; (C) Compound 3, at 285 K; (D) Compound 2, at 300 K.

部分分子已脱离水面, 分子间有部分上下位错, 出现“分子滑动”的现象, 导致单分子碳链截面积的减小。从点K到点H, 基本上可以认为是位错区域。过了点H, 随着压缩的进行, 表面压迅速增大, 而表面电势迅速下降。这两个现象都表明此时分子已开始相互重叠, 膜已从有序状态逐渐向无序状态转变。图1(C)上点K不如图1(A)、(B)明显, 这显然是由于分子3亲水端的亲水性比分子1和2强的缘故。分子3在点K所对应的分子面积是 0.25 nm^2 , 比分子1大, 这与长链邻位甲基及分子亲水性的相对增强均有关。图1(A)~(C)中, 点L均是压缩过程中出现的第一个转折点, 可以认为它是由于分子中酞环取向由平行于水面开始向垂直于水面变化而引起的。这个转折在压缩到何时发生取决于整个分子的大小及亲水基团的多少, 可见分子3的两亲性表现得更为明显, 在较低的表面压下即可垂直于水面并排列整齐。

在气液界面上, 分子的取向和排列等状态受温度影响很大, 实验中发现, 随着亚相温度的上升, 各转折点越来越不明显, 而且温度对点K的影响比对点L大[见图1(D)]。

2.2 半经验分子轨道理论计算及有效偶极矩 用Cerius 2软件包中的MOPAC 6程序和M NDO/3半经验计算方法^[7], 对实验分子进行计算。因为分子2中原子数目太多, 故构造了1'和2'两个分子用以模拟分子1和2。由图2可知, 分子1和1'的电荷分布极其相似, 由此可

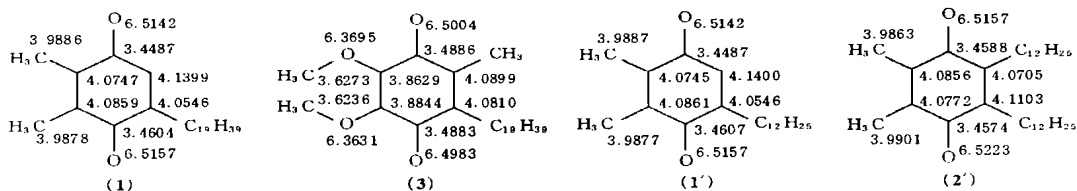


Fig 2 The electron density distributions of molecule 1, 3, 1' and 2'

推知其电荷分布也应很相似。利用M NDO/3方法, 假设烷基链为一维刚性链, 计算了分子1、2、1'和2'的偶极矩, 记为 μ_{cal} , 同时利用Kelvin探针方法测量了气液界面上膜的表面电势, 采用平面双电层模型Helmholtz近似,

可利用式 $\mu_{\text{eff}} = 100A \Delta V / (12\pi)$ ^[8-10]计算出膜分子在垂直于膜平面方向的有效偶极矩 μ_{eff} 。 μ_{cal} 和点K、点L的 μ_{eff} 见表1。

Table 1. The dipole moments of compounds

Compd.	1, 2, 3, 1' and 2'				
	1	2	3	1'	2'
$10^{30} \mu_{\text{eff}}(\text{K}) / \text{C} \cdot \text{m}$	0.47	1.35	1.20	—	—
$10^{30} \mu_{\text{eff}}(\text{L}) / \text{C} \cdot \text{m}$	0.80	1.60	1.37	—	—
$10^{30} \mu_{\text{cal}} / \text{C} \cdot \text{m}$	2.46	—	9.40	2.56	1.01

由表 1 可见, 分子 1 的 μ_{cal} 与 1' 的十分相近, 这可视为图 2 中所示的电荷密度分布相似的必然结果。可以推测, 2 与 2' 分子的 μ_{cal} 也应相近, 故可认为 2 分子的 μ_{cal} 约为 1.0×10^{-30} C·m。就分子 1 和 2 而言, 对 μ_{cal} , $1 > 2$; 对于相应的 μ_{eff} , $1 < 2$ 。

2 比 1 多了一条烷基长链使得 2 分子与 1 分子在气液界面上的取向和折叠卷曲不同, 从而表现出 μ_{eff} 与 μ_{cal} 之间存在较大的偏离; 由于分子 1 和 3 主要是亲水端的结构不同, 其疏水部分基本相同, 即两者都只具有一条十九烷基作为疏水尾部, 所以它们二者在气液界面上的分子取向应该相似。 μ_{eff} 和 μ_{cal} 均是 $1 < 3$, 这从另一方面也证明以上假设是正确的。

参 考 文 献

- 1 Green D. E. . *Comp. Biochem. Physiol*, 1962, **4**: 81
- 2 GU Lian-Quan (古练权), XU Jian-Xing (徐建兴). *Chinese J. Organic Chemistry (有机化学)*, 1984, **4**: 413
- 3 GU Lian-Quan (古练权), LIU Ben-Li (刘本立), ZHANG Jing-Ling (张景龄). *Chinese J. Organic Chemistry (有机化学)*, 1986, **6**: 463
- 4 GU Lian-Quan (古练权), XIAO Yan (肖燕), HU Han-Bin (胡汉斌) *et al.* *Chinese J. Organic Chemistry (有机化学)*, 1991, **11**: 481
- 5 Liu B., Gu L., Zhang J. . *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, 1991, **110**: 104
- 6 Uman A. . *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Bodgett to Self-assembly*. San Diego: Academic Press, Inc., 1991: 113
- 7 Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. . *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**: 1 285
- 8 Dreher K. D., Wilson J. E. . *J. Colloid Interf. Sci.*, 1970, **32**: 248
- 9 Tchoreloff P. C., Boissonnade M. M., Coleman A. W. *et al.* *Langmuir*, 1995, **11**: 191
- 10 Ricceri R., Dei L., Ottaviani M. F. *et al.* *Langmuir*, 1996, **12**: 5 869

Studies on the Langmuir Films of the Quinone Compounds with Long Alkyl Side Chains and Their Surface Potential

HUANG Yan-Yi, GAN Liang-Bing, HUANG Chun-Hui*, ZHAO Yi-Lei, ZHA IJin
(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,
Peking University, Beijing, 100871)

ZOU Yong-De TAN Jun, ZHAO Xin-Sheng
(Dept. Phys., Zhongshan University, Guangzhou, 510275) (Dept. Chem., Peking University, 100871)

Abstract The Langmuir films of three quinone (ubiquinone or plastoquinone) molecules with long alkyl side chains, 2,3-dimethyl-5-nonadecyl-1,4-quinone (1), 2,3-dimethyl-5,6-dinonadecyl-1,4-quinone (2) and 6-methyl-2,3-dimethoxy-5-nonadecyl-1,4-quinone (3) were investigated. The surface potential isotherms of these molecules have been studied for the first time by using Kelvin probe method. The phenomena presented by the surface pressure and surface potential isotherms have been well explained theoretically. By using the semi-empirical molecular orbital theory, the simulation of molecular dipole moments were calculated and the packing orientation of different molecules on the air/water interface were deduced according to the results of surface potential measurements.

Keywords Ubiquinone, Plastoquinone, Langmuir film, Surface potential, Semi-empirical molecular orbital theory
(Ed: U, X)