

研究简报

酸度对 2-十八胺基甲酰基-8-羟基喹啉成膜性能的影响

欧阳健明 邵子厚* 唐雯霞

(南京大学配位化学国家重点实验室、南京大学配位化学研究所, 南京 210093)

关键词: 2-十八胺基甲酰基-8-羟基喹啉 单分子膜 酸度

两亲分子的成膜性能的研究主要集中在以羧基、磺酸基、磷酸基和第四铵盐等为亲水头基的化合物^[1,2], 而对亲水头基中兼有酸、碱性基团的两亲配体研究很少, 本文报道了我们合成的一种新型两亲配体 2-十八胺基甲酰基-8-羟基喹啉(以下简称为 HL) 在不同 pH 的亚相溶液中单分子膜的形成。结果表明, HL 在酸性亚相中不易成膜, 而在碱性亚相中成膜性能较好, 单分子膜由膨胀型向压缩型转变。并且讨论了亚相 pH 对 HL 单分子膜崩溃压的影响, 以及 8-羟基喹啉头基在气/液界面上的离解-缔合情况。

实 验 部 分

一. 试剂与仪器

2-十八胺基甲酰基-8-羟基喹啉由 8-羟基喹啉啶酸^[3,4]与正十八胺制得, 经乙醇-苯-乙酸乙酯重结晶后使用。HCl、NaOH 为分析纯, CHCl₃ 经常规干燥后重新蒸馏。

拉膜仪为东南大学设计的微机控制双向压缩 WM-1 LB 槽自动控制系统, 自动记录 π -A 曲线。

二. 实验部分

将溶于 CHCl₃ 的两亲配体 HL 溶液($C = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L) 在拉膜仪槽内的亚相表面上铺展, 亚相溶液为从石英亚沸蒸馏器制得的二次蒸馏水, 亚相溶液 pH 用 HCl 和 NaOH 溶液调节, 并以 NaCl 控制其离子强度($I = 0.020$ mol/L)。待 CHCl₃ 溶液在亚相表面上扩散并挥发约 10 分钟后推膜, 推膜速度为 20 cm²/min, 温度 25 。

结 果 与 讨 论

由于两亲配体 HL 的亲水头基中同时含有弱酸性羟基(OH) 和弱碱性叔胺基(N), 故其存在形式与介质酸度密切相关, 也就是说, 亚相溶液的酸度会对 HL 的成膜性能产生较大的影

* 收稿日期: 1995-04-18。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 欧阳健明, 男, 31 岁, 博士研究生, 从事配位膜化学及电子器件的研究。

响,图 1 为在不同 pH 条件下,测得 HL 的一组表面压-面积等温线。

由图 1 可见,亚相为纯水(pH5.6)时, π -A 曲线(曲线 4)具有明显的气相、液相、液-固和固相段,出现在 12-16 mN/m 的平台区表明为 HL 的相变区^[5]或 HL 亲水头基空间取向的变化^[6]。在平台区以上压缩单分子膜,求得 HL 单分子平均截面积为 0.26 nm²,该值要比根据 C. P. K 模型估计的 8-羟基喹啉分子截面积(8.4 × 7.4 Å)小得多,说明 HL 在纯水亚相中的分子平均截面积受其在膜内的分子取向所控制。由于 HL 分子中含有的三个亲水部位:

-OH、N 和 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH—} \end{array}$,除去它们与水分子有较强相互作用以外,还可能存在着分子间氢键^[7],致使 HL 分子不是平躺于亚相水面,而是近似直立地紧密排列于膜相之中。

在平台区以下外推 π -A 曲线的表面压至零时,可以求得各 pH 值下 HL 的单分子平均截面积为 0.62 nm²,该值与 8-羟基喹啉的截面积值一致,表明平台区为 HL 分子的喹啉环由平行于亚相表面向垂直于亚相表面的转变。

当亚相中加入微量的 HCl,使 pH 到 5.3

时,与纯水亚相(pH5.6)相比,HL 的成膜性能(图 1,曲线 3)大为降低,且相变段增长,固相段变短,崩溃压(π_{max})由 42 mN/m 下降到 27 mN/m;当亚相酸度增高至 pH 2.4 时,HL 仅仅形成液态-膨胀膜,其 π -A 等温线没有固相段(曲线 1)由此可见,亚相酸度的提高不利于 HL 单分子层膜的形成。

当向亚相中加入微量 NaOH 时,HL 在碱性亚相中的成膜性能(曲线 5~7),相对于在酸性亚相中所受到的影响要小。不过,在碱性条件下,HL 由膨胀型膜向压缩型膜转变^[5]。随着 NaOH 浓度的增加,崩溃压略有下降,并伴随着 π -A 曲线中相变段的逐渐消失,单分子膜的膨胀性减小,压缩性增加。

造成这种现象的原因在于当亚相中 pH 改变时,HL 在气-液界面的荷电状态发生了改变,即在界面形成了扩散双电层,这种双电层将引起 HL 单分子层膜表面势的变化。由于亚

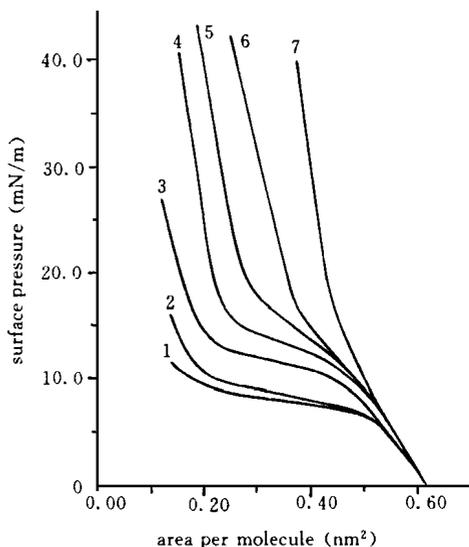


图 1 亚相酸度对 HL 单分子膜 π -A 曲线的影响

Fig. 1 Effect of acidity in aqueous subphases on π -A isotherms of the monolayer of HL at 25

1-pH2.4, 2-pH5.0, 3-pH5.3, 4-pH5.6,
5-pH6.0, 6-pH6.5, 7-pH12

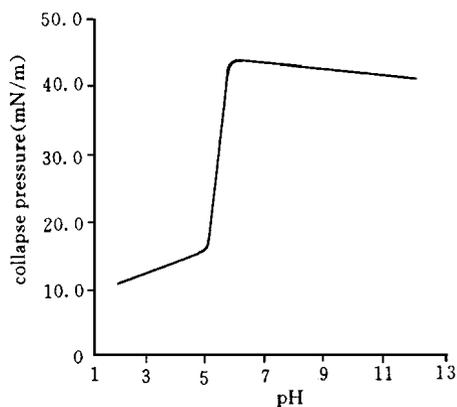
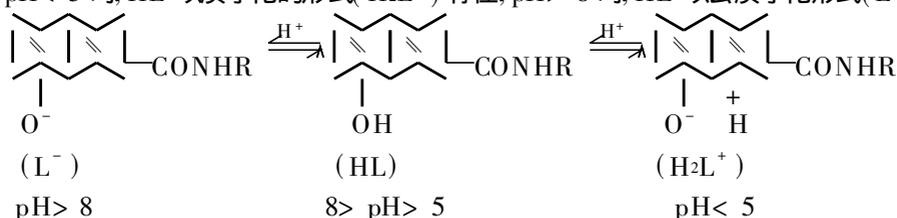


图 2 亚相 pH 对 HL 单分子膜崩溃压的影响

Fig. 2 Effect of pH of subphase on collapse pressure of HL monolayer

相中加入 NaOH 或 HCl 所引起的表面势变化情况不同^[8,9], 因而 HL 单分子层膜在不同 pH 亚相表面的成膜性能不同。

在亚相 pH 值为 2-5 及 pH 值为 8-11 两个区间内, HL 单分子膜的 π -A 等温线相对稳定, 这就说明亚相 pH < 5 时, HL 以质子化的形式 (H_2L^+) 存在; pH > 8 时, HL 以去质子化形式 (L^-) 存在



可见, HL 在气-液界面的质子离解缔合过程在亚相 pH 5 ~ 8 时已基本完成。

事实上, 从不同 pH 值的亚相中所记录的 π -A 等温线所求得的崩溃压 $\pi_{(\max)}^*$ 和 pH 的关系图(图 2)可见, 当亚相的 pH 为 6.0 时, HL 单分子膜的崩溃压 π_{\max} 出现最大值, 约 44 mN/m 左右, 在碱性条件下, 随着亚相碱度增加, π_{\max} 有稍微下降的趋势; 而在亚相中加入微量酸时, 崩溃压迅速下降, 于 pH 5 降至 15 mN/m。可见, 亚相酸性增加不利于 HL 单分子膜的形成。

参 考 文 献

- [1] Fendler, J. H., *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley, New York (1982).
- [2] Kunitake, T., *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **31**, 709 (1992).
- [3] Irving, H., Pinnington, A. R., *J. Chem. Soc.*, 3782 (1954).
- [4] Robert, W. H., Charlas, R. C., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1993 (1977).
- [5] 隋森芳、王少鹏, *生物工程进展*, **58**, 1 (1991).
- [6] Hall, R. A., Thistlethwaite, P. J., Kunitake, T. et al., *Langmuir*, **10**, 3743 (1994).
- [7] Aaker y, C. B., Seddon, K. R., *Chem. Soc. Rev.*, 397 (1993).
- [8] Budach, W., Ahuja, R. C., Mibus D., *Langmuir*, **9**, 3093 (1993).
- [9] Hunter, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science*, Harcourt, Brace, Jovanovich, London, Vol. 2 (1988).

EFFECT OF ACIDITY OF SUBPHASES ON THE CHARACTERISTIC OF MONOLAYER OF 2-OCTADECYLCARBAMOYL-8-HYDROXYQUINOLINE

Ou Yang Jianming Tai Zihou Tang Wenxia

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

The characteristic of monolayer of 2-octadecylcarbamoyl-8-hydroxyquinoline (HL) on subphases with different pH values has been investigated. HL can form stable monolayers on neutral and alkaline subphases, while on acidic subphases, the monolayers are unstable and tend to expand, and the condensed zone was decreased with the decreasing of pH values. The association-dissociation balance of 8-hydroxyquinoline head group in the air/water interface was also discussed.

Keywords: 2-octadecylcarbamoyl-8-hydroxyquinoline monolayer acidity

* π_{\max} : 由于亚相在强酸条件下, HL 单分子膜达不到崩溃压, 故取压膜至槽长之极限时的表面压值代替崩溃压, 仍具有一定的对比性。