

两亲二茂铁酸的合成及其成膜性质

徐林 季斌^{*} 邵子厚^{*} 0627.81

(南京大学配位化学国家重点实验室, 配位化学研究所, 南京 210093)

本文以二茂铁为母体首次合成了一类新型的两亲分子 1-(3-羧基-1-丙酰基)-1'-(1-烷酰基)二茂铁(FeAn , $\text{C}_{n+11}\text{H}_{2n+12}\text{O}_4\text{Fe}$, $n=12, 14, 16, 18$), 并利用元素分析、红外、核磁的方法进行了表征。通过测定其在纯水亚相表面的 π -A 曲线, 研究了两亲分子的平均截面积、崩溃压与分子结构的关系。进一步运用 LB 膜技术制得多层 LB 膜, 用小角 X 衍射测出了膜的平均厚度, 并用 UV-Vis 研究了其在溶液状态与膜状态下的不同聚集状态。

关键词:

二茂铁

两亲分子

膜模拟化学

小角 X 衍射

生物膜是以磷脂分子组成的高度精密的、组织化的双层膜结构。人们对生物膜作了许多方面的研究, 现在用于成膜的两亲分子已经超过了 200 种, 它们大都由亲水头基、间链、刚性片断和疏水尾链组成, 但是绝大多数的亲水头基为羧酸、磺酸和季铵盐等, 用金属有机化合物作为头基的尚不多见^[1-3]。设计并合成能形成 Langmuir-Blodgett 膜的新型二茂铁衍生物, 研究其成膜性质, 对于寻找二茂铁新型衍生物在高技术领域中的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

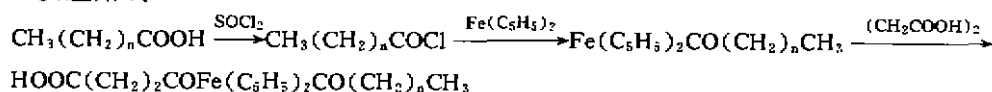
二茂铁为工业品。丁二酸酐(CP 级)为上海化学试剂站经销, 十二至十八酸(CP 级)为海盐日用化工厂生产, 氯化亚砷(CP 级)为金山县兴塔化工厂生产。所用溶剂均为分析纯。其中二氯甲烷、三氯甲烷按文献方法^[4]进行了无水处理。

采用 Perkin Elmer 240C 型元素分析仪、Nicolet-170SX 傅立叶变换红外光谱仪, UV-3100 紫外分析仪, PMX-60SiNMR 波谱仪, DA/mas-ra 旋转阳极 X 衍射仪。拉膜仪为东南大学设计的微机控制双向压缩 WM-1LB 槽自动控制系统, 自动记录 π -A 曲线。

1.2 实验部分

1.2.1 合成方法

a. 反应路线



b. 酰氯的制备

收稿日期: 1996-10-17. 收修改稿日期: 1997-03-19.

* 通讯联系人。

第一作者: 徐林, 男, 20 岁, 硕士研究生。研究方向: 配位膜化学。

向装有 HCl 气体吸收装置的 50 ml 三颈瓶中加入 20 g (0.1 mol) 十二酸, 滴加 20 ml SOCl_2 , 90 °C 下搅拌回流 2 小时后, 蒸去过量的 SOCl_2 , 再升温至 120 °C, 水泵减压抽去残留的 SOCl_2 , 即得褐色液体, 该产物不需进一步纯化即可用于下步反应。

同法可制得十四、十六、十八酰氯。

c. 1-酰基二茂铁的制备^[5]

将 0.0108 mol 酰氯 ($n=12, 14, 16, 18$) 及 0.0108 mol 无水 AlCl_3 溶于 10 ml 无水 CH_2Cl_2 中, 缓慢地滴入 25 ml 溶有 0.0108 mol 二茂铁和 0.002 mol 无水 AlCl_3 的无水 CH_2Cl_2 溶液中。在 N_2 保护下, 室温搅拌 20 小时后加冰水水解产物, 滤去固状物, 用 CH_2Cl_2 萃取, 合并有机相后用水洗至中性, 蒸除溶剂, 将分离所得粗产品在甲醇中重结晶后, 得橙黄色粉末状产物, 产率 70% 左右。

d. 两亲分子二茂铁酸的制备

取 0.01 mol 1-酰基二茂铁 ($n=12, 14, 16, 18$), 溶于装有 50 ml 无水 CHCl_3 的三颈瓶中, 搅拌下缓缓滴加 50 ml 含有 0.025 mol 无水 AlCl_3 和 0.01 mol 丁二酸酐的无水 CHCl_3 溶液, 继续搅拌 20 min, 升温至 40 °C 左右, 在 N_2 保护下搅拌反应 12 小时, 加冰水水解产物, 过滤, 静置分层, 以 CHCl_3 萃取水层三次, 合并有机相。将有机相用蒸馏水洗涤二次后, 加 MgSO_4 干燥过夜, 滤去干燥剂, 滤液以水泵减压蒸除溶剂, 剩余物用石油醚: 乙醚 = 1:1 柱层析, 收集第二组分, 得桔红色产物 FcAn ($n=12, 14, 16, 18$)。

1.2.2 π -A 曲线的测定

将溶于 CHCl_3 的 FcAn ($n=12, 14, 16, 18$) 溶液 ($C=1.0 \times 10^{-3}$ mol/L) 在拉膜仪槽内的亚相表面上铺展, 亚相为石英亚沸蒸馏器制得的二次蒸馏水。待 CHCl_3 溶液在亚相表面上扩展并挥发约 10 分钟后推膜, 推膜速度为 20 cm^2/min , 温度 25 °C。得到 FcAn 的 π -A 曲线。

1.2.3 附有 FcAn 两亲分子石英基片的制备

保持提膜速度为 3 mm/min , 推膜速度为 20 cm^2/min , 上端延时时间为 150 s, 下端延时时间为 50 s, 可制得附有 9 层 FcAn ($n=12, 14, 16, 18$) 两亲分子的石英基片。

2 结果与讨论

2.1 合成样品之表征

2.1.1 元素分析

表 1 为合成化合物的产率、熔点及元素分析结果。从元素分析结果可以看出, 合成的产物 C、H 的含量值与理论值基本一致, 说明产品纯度较高。

2.1.2 红外光谱

样品的红外光谱图是样品的 KBr 压片, 经 5DX-FT 红外光谱仪测得。数据列于表 2。

图 1 为 FcA12 的红外光谱图, 化合物 FcAn 中含三个羰基, 所以红外光谱图中存在三个 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰, 由于存在着分子内氢键、与茂环的共轭作用, 使三个羰基的吸收频率均有不同程度的降低^[6], 羧酸 C=O^{a} 降至 1708 cm^{-1} , 脂肪芳酮 C=O^{b} 降至 1672 cm^{-1} , 而酸芳酮 C=O^{c} 降至 1629 cm^{-1} 。这从另一方面证明了 FcAn 的结构。

表 1 产品的产率及元素分析结果

Table 1 Yields and Elemental Analysis Data of FcAn

FcAn	formula	yields (%)	m. p. (°C)	C		H	
				calc.	found	calc.	found
FcA12	$C_{16}H_{16}FeO_4$	45	134~136	66.67	67.01	7.75	7.32
FcA14	$C_{20}H_{20}FeO_4$	38	132~133	67.74	67.12	8.12	8.30
FcA16	$C_{30}H_{24}FeO_4$	53	130~132	68.70	68.38	8.46	8.51
FcA18	$C_{32}H_{28}FeO_4$	42	128~130	69.56	69.10	8.76	8.79

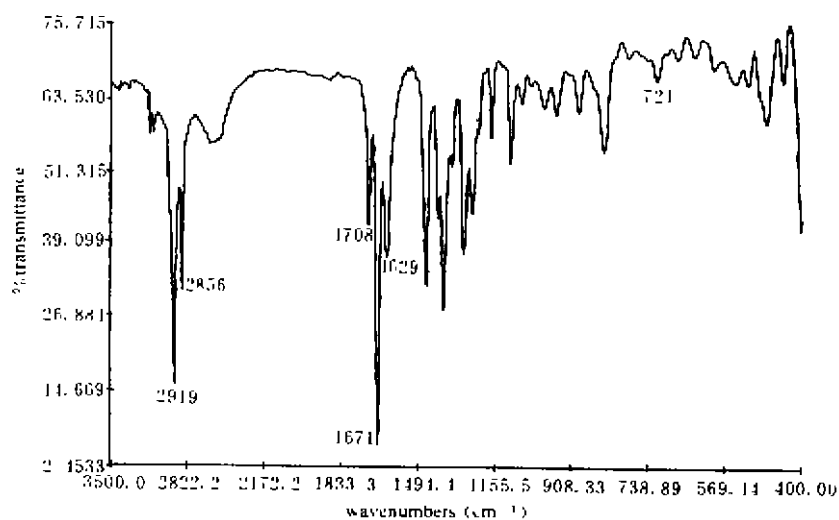


图 1 FcAn(n=12)的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of FcAn (n=12)

表 2 FcAn (n=12,14,16,18)IR 数据表

Table 2 IR Data of FcAn (n=12,14,16,18)

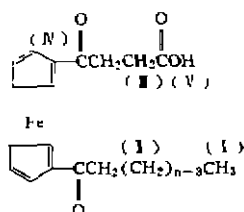
	FcA12	FcA14	FcA16	FcA18
	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
νCH_2	2919	2919	2919	2918
νCH_2	2856	2856	2856	2856
$\nu\text{C}=\text{O}^a$	1708	1708	1708	1708
$\nu\text{C}=\text{O}^b$	1671	1672	1672	1672
$\nu\text{C}=\text{O}^c$	1629	1629	1629	1629
$\nu-\text{CH}_2-$	721	721	721	721

2.1.3 核磁共振

以 FcA12 为例,核磁共振数据见表 3。从核磁共振数据可知, $\delta=0.93$ ppm 的质子应为甲基质子, $\delta=1.33$ ppm 处为亚甲基质子, $\delta=2.87$ ppm 附近有一组峰,是因为 FcAn 中存在着三种 $-(\text{CH}_2\text{CO})-$, 它们的化学位移相近但所处的环境不同,因而谱峰位置有一些差别。 $\delta=4.58$ ppm 附近的峰与二茂铁的茂环上的质子相对应^[6]。由于羧基质子较活泼,易与 CDCl_3 中的 D 原子交

换,从而生成 CHCl_3 ,故而导致了 CDCl_3 的残余峰加强,所以在 $\delta=7.27$ ppm 处得一较强的峰。

从以上讨论可知 FcA12 具有预期的结构。



由峰面积得到的质子个数比也可以得出相同的结论。

表3 FcA12 核磁数据

Table 3 NMR Data of FcA12

	I	II	III	IV	V
δ ppm	0.93	1.33	~2.87~	4.86, 4.58, 4.29	7.27
number of H	3	18	6	8	~1.3
proton	CH_3	$-(\text{CH}_2)_8-$	$-(\text{CH}_2\text{CO})-$	$-\text{C}_{10}\text{H}_1\text{Fe}-$	$-\text{COOH}$

从以上分析结果可以得出结论,所合成的 FcAn,就是我们所需的目标化合物。

2.2 FcAn 成膜性质的研究

2.2.1 FcAn 的 π -A 曲线

FcAn ($n=12, 14, 16, 18$) 分子中,侧链的 $-\text{CO}-$ 和 $-\text{COOH}$ 具有一定的亲水性,而 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 为疏水基,中部的二茂铁则为刚性片断。位阻作用和基团亲水、疏水作用以及疏水尾链的长度均会给它们的成膜性能带来一定的影响。

由图2可见, FcAn 的崩溃压随着尾链长度的增加而增大,并且在一定范围内表现出良好的线性关系(见图3)。这就表示了链长的增加有利于提高单分子膜的稳定性,在一定范围内,疏水尾链越长所制得的膜的性能越好。这可能是因为长链末端互相交盖,增加了膜的稳定性。

由图2的直线部分外推至表面压为零,即可得到 FcAn 分子的平均截面积,以分子的平均截面积对尾链长度作图得到图4。图4表明,随着尾链的长度不断增加,分子的平均截面积随之减小,并且减小的趋势随着尾链长度的增加而趋缓。这是由于茂环具有可转动性,在亲水-疏水这两种完全相反的作用下,使茂环平面不能平行于液面排布,而是与液面呈一定的角度。随着尾链的增长,疏水作用加强,茂环平面的倾斜程度也相应的加大(见图5),使分子的平均截面积变小。

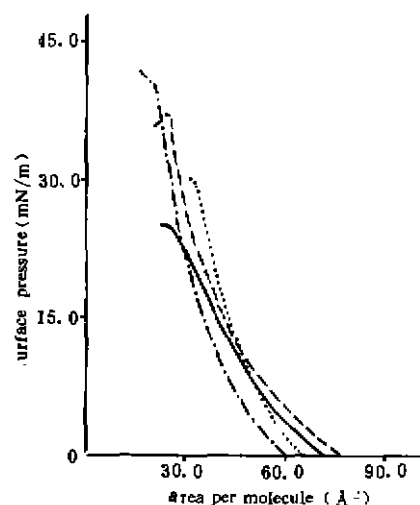


图2 FcAn ($n=12, 14, 16, 18$) 的 π -A 曲线

Fig. 2 π -A isotherm of FcAn ($n=12, 14, 16, 18$)

a=FcA12, b=FcA14, c=FcA16, d=FcA18

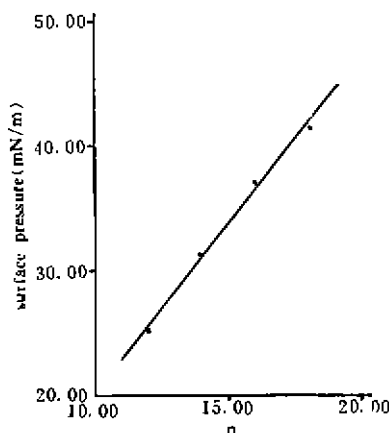


图 3 FcAn 尾链长度对崩溃压的影响

Fig. 3 Effect of the length of tail on collapse pressure of FcAn

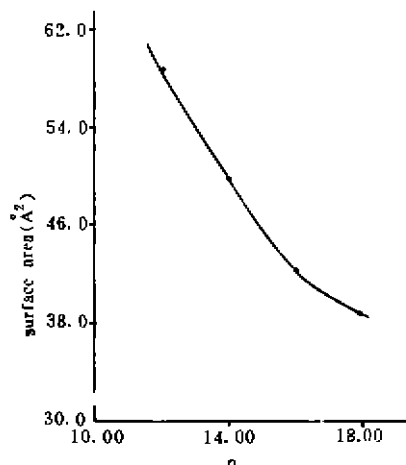


图 4 FcAn 尾链长度对分子截面积的影响

Fig. 4 Effect of the length of tail on the area per molecule of FcAn

2.2.2 成膜性质

小角 X 衍射结果表明,在所制得附有两亲分子膜的石英基片上,膜的最小重复结构单元的厚度与 FcAn 的尾链长度成正比(见图 6)。表明了单分子膜均匀的转移到石英基片上,尾链在基片上的排布形式并非弯曲,而是基本竖直。因而,尾链每增加单位个数的 C 原子,必然导致最小重复结构单元厚度的相应增加。

2.2.3 膜的 UV/Vis 光谱

两亲分子在溶液中是完全无序的,而在石英基片上分子的排布则是有序的,这必然会对 UV/Vis 光谱产生影响,以 FcA18 为例,分别测得 FcA18 的乙醇(a)、氯仿溶液(b),以及附有 9 层 FcA18 膜的石英基片(c)的 UV/Vis 光谱(见图 7、表 4)。

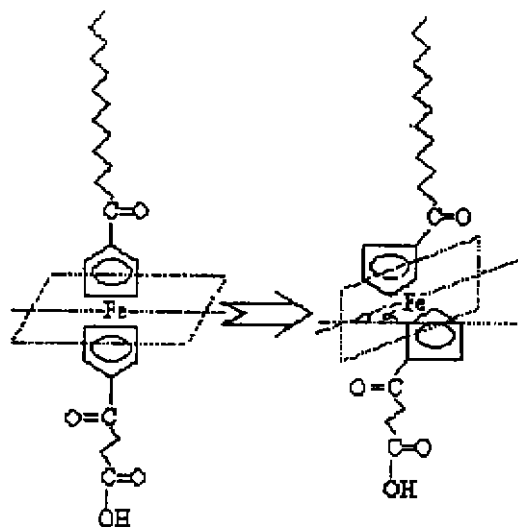


图 5 FcAn 分子在空气/水界面的排布

Fig. 5 Schematic diagram of FcAn molecular orientation on the air/water interface

表4 FcA18的UV/Vis光谱数据

Table 4 UV-Vis Data of FcA18

sample	I (nm)	II (nm)	III (nm)
FcA18 (a) in C_2H_5OH	338	261	225
FcA18 (b) in $CHCl_3$	335	267	—
FcA18 (c)	337	268	229

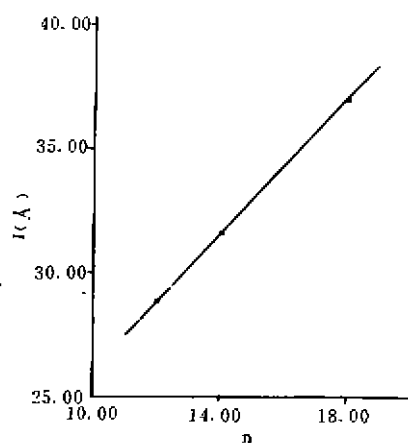


图6 尾链长度对结构单元的厚度的影响

Fig. 6 Effect of the length of tail on the thickness of structural unit

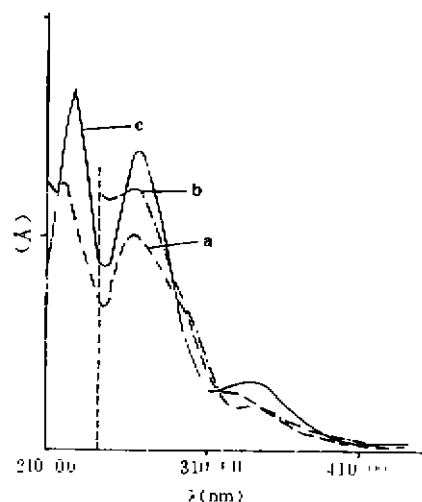


图7 FcA18的UV/Vis光谱

Fig. 7 UV-Vis spectra of FcA18

通过对比 FcAn 在溶液状态与 LB 膜状态的 UV/Vis 光谱,可以发现在溶液状态下 261 nm 和 225 nm 处的两峰分别红移至 268 和 229 nm。根据分子激子理论,光谱中的红移或蓝移与在不同分子聚集态中的生色团取向有关,这种红移可能是由于在 FcAn($n=18$)的 LB 膜中形成了二茂铁生色团倾斜取向的 J-聚集体^[7]。

参 考 文 献

- [1] Wang, K. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6707.
- [2] 宋心琦,化学通报,1987,7.5.
- [3] Robert, D.; Martin, S. et al *J. C. S. Chem. Commun.*, **1996**, 1275.
- [4] 李述文、范如霖编译,实用有机化学手册,上海科技出版社,1988.
- [5] Martin, V.; Marvin, R.; Harold, R. *J. Org. Chem.*, **1957**, *22*, 1016.
- [6] 施耀曾、孙祥桢,有机化合物光谱和化学鉴定,江苏科学技术出版社,1992.
- [7] McRae, E. G.; Kasha, K. *Physical Processes in Radiation Biology*. Academic Press, New York, 1964.

SYNTHESIS AND STUDIES ON THE CHARACTERISTIC OF FILM OF FERROCENE ACID

Xu Ling Ji Bin Tai Zihou

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

A new kind of amphiphiles, 1-(3-carboxy-1-oxopropyl)-1'-(1-oxoalkyl) ferrocene (FcAn, $C_{n-11}H_{2n+12}O_4Fe$, $n=12, 14, 16, 18$) was synthesized and characterized by elemental analysis, FT-IR spectrum, UV-Vis spectrum, 1H NMR methods. The surface pressure-area (π -A) curve of the FcAn monolayer on water subphase was measured and the molecular average cross-section area and collapse pressure was also obtained. Multilayer films was prepared by LB film techniques and the average depth was measured by SAXA (small angle X-Ray analysis) methods. The difference between FcAn's molecular aggregation in solution and in LB films was studied by UV-Vis spectrum.

Keywords: ferrocene amphiphile membrane mimetic chemistry SAXA