

研究工作

苯及丙酮对磷脂酰乙醇胺液晶态结构的影响

孙润广* 王德华 王明珍 万秀琴

(陕西师范大学实验中心, 西安 710062)

张 静

(西安化工研究所, 西安 710002)

提 要

用小角 X 射线散射 (SAXS) 法研究了苯、丙酮对磷脂酰乙醇胺 (PE) 液晶态结构的影响。实验结果表明: 苯能使 PE 液晶态先从片层相解束变成立方相, 然后再诱导立方相变成六角形 H_1 相, 最后促使六角形 H_1 相解束变成液态。在解束相变中出现了红移现象。丙酮也有使 PE 液晶态先从片层相解束变成立方相, 在解束相变中也出现红移现象, 但再诱导立方相变成六角形 H_1 相之后, 不是促使其变成液相, 而是将其稳定在六角形 H_1 相。

关键词 液晶态, 相变, 磷脂酰乙醇胺

磷脂酰乙醇胺 (phosphatidylthanolamine, PE), 属于磷脂类, 是构成生物膜的重要成分之一, 对维持生物机体的结构和功能起着非常重要的作用^[1]。在生物膜中, 这些磷脂具有多态性, 即在一定条件下可从双层相转变成非双层相 (如立方相、六角相等)^[2]。弄清这些结构的生理和病理状态, 探讨生物膜的结构与功能之间的关系, 将生物体各个层次的活动与分子水平的活动规律有机联系起来, 从而有可能在新的角度揭示生命的奥秘, 这对深入认识生命的本质, 对研究人类的健康和治疗各种疾病都是非常重要的。

当生物膜互相接近时, 究竟是以互相粘接为主, 还是以互相排斥为主? 前些年人们发现卵磷脂膜在清水或氯化钠溶液中一般是以排斥、分开为主^[3]。后来, Sevuss 又发现表面张力可以导致它们互相粘着^[4]。最近, Mutz 和 Helfrich 进一步发现, 在氯化钠溶液中, 膜堆确实存在着连续的解束相变^[5]。我们用液晶学的观点, 采用 SAXS 法、³¹P 核磁共振技术、差热分析和偏光显微镜等, 研究了醇类^[6]、盐类^[7]、酸类^[8]、卤烷烃类^[9]分别对 PE 和磷脂酰胆碱

形成的液晶态生物膜结构的影响。实验结果表明, 在这些化学物质的作用下, 液晶态生物膜确实存在着连续的解束相变。解束相变的过程与化学物质的种类、浓度、pH 值、正负价离子及其离子的半径、静电力和范德瓦尔斯力、温度等有着密切关系, 本文采用 SAXS 法对 PE 形成的液晶态生物膜在苯、丙酮的作用下, 对其液晶结构变化进行了一些探讨。

1 材料与方法

1.1 试剂及原材料

PE (上海试剂厂产品, 是生化试剂) 为黄棕色无定形固体, 溶于乙醚, 氯仿, 不溶于乙醇和水。经 DT-30B 系统热分析仪进行热重分析, 测得含水量为 5%。苯、丙酮均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 用分析天平称取 PE 若干份, 每份 100mg, 在每份 PE 中分别加入一定量的苯或丙酮, 用浴式超声波发生器振荡

* 中国科学院理论物理研究所客座研究员。

收稿日期: 1992-11-10 修回日期: 1993-02-22

30min, 将其充分混匀后, 置于特制样品架上, 进行透射法小角 X 射线散射测定。

1.2.2 测定 SAXS 图谱 SAXS 图谱是在 D/max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪的小角散射附件上测得。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波片, 管压 40kV, 管流 80mA, 一级狭缝 0.08mm, 二级狭缝 0.06mm, 三级狭缝调至最佳状态, 接收狭缝 0.1mm, 防散射狭缝 0.25mm, 扫描速度 $0.2^\circ/\text{min}$, 时间常数 1s, 样品均在室温进行测定。

1.2.3 观察双折射现象 用 LeitzII-Pol-BK 型偏光显微镜分别观察两种液晶体系的双折射现象。

2 实验结果

2.1 PE 的 SAXS 图谱

含水 5% 的 PE 样品在 SAXS 图谱上有三个强峰, 它们的晶面间距分别为: $d_1 = 14.711\text{nm}$, $d_2 = 6.305\text{nm}$, $d_3 = 4.850\text{nm}$ 。如图 1 所示。

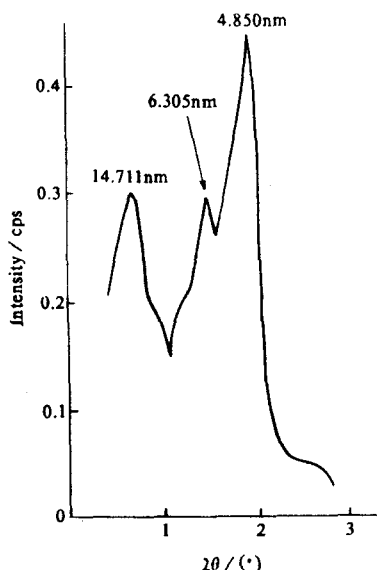


图 1 含水 5% PE 的 SAXS 图

Fig. 1 SAXS picture of PE containing 5% H_2O

2.2 SAXS 数据及其分析

苯、丙酮对 PE 液晶相小角 X 射线散射峰

位的影响列表如下 (见表 1, 表 2)。

对于生物液晶体系, X 射线衍射技术是研究液晶多态性最可靠的方法之一^[2]。一般而论, 若磷脂分子呈片层状排列, 则在 X 射线衍射图谱中一级衍射与高级衍射之间 Bragg 空间关系为 $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$, 若磷脂分子呈六角形 H_1 相

排列, 则 Bragg 空间关系为 $1 : \sqrt{\frac{1}{3}} : \sqrt{\frac{1}{4}} :$

$\sqrt{\frac{1}{7}}$; 若磷脂分子呈立方结构 C 相排列, 则

Bragg 空间关系为 $1 : \sqrt{\frac{3}{4}} : \sqrt{\frac{3}{8}} : \sqrt{\frac{3}{11}}$ ^[10];

若磷脂分子从片层状 L_β 相变成片层状 L_α 相时, 重复间距 d 值变小^[1]。

当 PE 含水 5% 时, Bragg 面间距比率为 $14.711 : 6.305 : 4.850 = 1 : 0.43 : 0.33 \approx 1 :$

$\frac{1}{2} : \frac{1}{3}$, 说明此时 PE 液晶态处于片层状结构。

当在含水 5% 的 PE 中加入苯时, 在加入苯的量低于 0.04ml 时, 随着苯的增多面间距 d 增大。这是因为苯进入 PE 分子的有机尾部之间, 使得面间距 d 增大。从相应的 Bragg 面间距比率来看, PE 液晶态仍处在片层状结构。当加入苯的量等于 0.04ml 时, SAXS 谱的第二峰消失。

从 Bragg 面间距的比率来看, $11.033 : 4.904 = 1 : \sqrt{\frac{3}{19}}$, 说明液晶态已从片层相变成了立方相。

这是因为由于过多的苯进入 PE 分子的有机尾部之间, 使得片层状结构解束变成了立方相结构。当加入苯的量等于 0.10ml 时, Bragg 面间距比率表明: $14.711 : 5.517 = 1 : \frac{1}{\sqrt{7}}$,

液晶态从立方相变成了六角相。值得注意的是第三峰位开始向第二峰位移动, 即出现了红移解束相变现象^[5]。

当加入苯的量等于 0.12ml 时, 第三峰位已移到第二峰位, 但相应的 Bragg 面间距比率表明此时仍处在液晶态六角形 H_1 相。当苯加到 0.20ml 时, 第一峰消失, 第二峰位向第一峰位移动, 出现了第二次红移解束相变现象。SAXS 谱和偏光显微镜观察的结果表

明, 已经变成了液态. 整个过程可描述为:

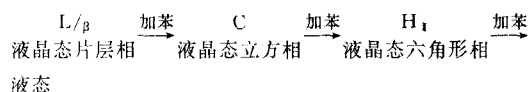


表 1 苯对磷脂酰乙醇胺液晶态 SAXS 峰位的影响

Table 1 The influence of benzene on the major peak position of SAXS spectrum of liquid-crystal phosphatidylethanolamine

苯 Content of Benzene /ml	第一峰位 (d) 1st peak position d/nm	第二峰位 (d) 2nd peak position d/nm	第三峰位 (d) 3rd peak position d/nm	液晶态 Liquid crystal state
0	14.711	6.305	4.850	L_{β}
0.01	14.711	6.687	4.959	L_{β}
0.02	14.711	6.490	4.904	L_{β}
0.03	14.711	6.490	4.904	L_{β}
0.04	11.033	—	4.904	C
0.05	11.769	—	4.904	C
0.07	11.769	—	4.904	C
0.10	14.711	—	5.517	H_1
0.12	17.635	6.305	—	H_1
0.14	17.635	6.305	—	H_1
0.16	17.635	6.305	—	H_1
0.20	—	8.024	—	

表 2 丙酮对磷脂酰乙醇胺液晶态 SAXS 峰位的影响

Table 1 The influence of acetone on the major peak position of SAXS spectrum of liquid-crystal phosphatidylethanolamine

丙酮 Content of Acetone /ml	第一峰位 (d) 1st peak position d/nm	第二峰位 (d) 2nd peak position d/nm	第三峰位 (d) 3rd peak position d/nm	液晶态 Liquid crystal state
0	14.711	6.305	4.850	L_{β}
0.02	14.711	6.538	4.850	L_{β}
0.04	14.711	6.790	4.850	L_{β}
0.06	14.711	8.024	4.959	L_{β}
0.08	14.711	7.675	5.044	L_{β}
0.10	13.579	6.305	4.904	C
0.12	14.010	6.790	4.695	C
0.14	12.609	7.355	4.695	H_1
0.16	12.609	6.790	4.695	H_1
0.18	12.609	—	4.647	H_1
0.20	12.609	—	4.647	H_1
0.22	12.609	—	4.647	H_1
0.24	13.579	—	4.647	H_1

当给 PE 液晶态中加入丙酮时, 随着丙酮含量的增加, 直到 0.04ml, SAXS 谱的最强峰位 d 基本稳定在 4.85nm, 不随丙酮的含量的变化而变化. 这是因为丙酮先与极性头部之间的水混溶未能进入片层状之间. 从相应的 Bragg 空间关系来看, PE 液晶态也稳定在片层 L_{β} 相. 当加入的丙酮量达到 0.06ml 时, 最强峰

的 d 值从 4.85nm 增加到 4.959nm, 说明丙酮已进入 PE 分子的尾部之间, 但从 Bragg 面间距比率来看, 仍处于片层相. 即 $14.711 : 8.024 : 4.959 \approx 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$. 由于丙酮的偶极矩较大, 当丙酮达到 0.10ml 时, 在偶极矩的作用下, 磷脂双层解束, 发生了从片层 L_{β} 相到立方 C 相的相变, 对应的 Bragg 面间距比率为:

$13.579 : 6.305 : 4.904 = 1 : \frac{1}{2} : \sqrt{\frac{1}{8}}$. 当加入的丙酮达到 0.14ml 时, 从 Bragg 面间距比率来看, 即 $12.609 : 7.355 : 4.695 = 1 : \frac{1}{\sqrt{3}} :$

$\frac{1}{\sqrt{7}}$, 说明液晶态已从立方相变成了六角形 H_1 相. 当丙酮加到 0.18ml 时, SAXS 谱的第二峰消失. 但 Bragg 关系表明, 此时整个系统仍处于六角形 H_1 相, 直到丙酮达到 0.24ml, 系统还是处于六角形 H_1 相, 说明丙酮已不能使 PE 再从六角形 H_1 相发生解束相变. 整个过程描述为:

L_β 液晶态片层相 $\xrightarrow{\text{加丙酮}}$ C 液晶态立方相 $\xrightarrow{\text{加丙酮}}$ H_1 液晶态六角形相

3 讨 论

实验结果表明: PE 分子在液体中的排列方向视溶剂而定. 在像水那样的极性溶剂中, 它们头朝外, 尾朝内, 有序地排列起来^[6]. 在苯那样的非极性溶剂中, 它们尾外头内地排列起来, 在两者皆有的混合溶剂中, 便形成双分子层, 即片层状.

从电偶极矩的角度来看: 苯是非极性化合物, 偶极矩 $\mu=0$, 而丙酮是极性化合物, 偶极矩 $\mu=2.85D$, 比较大. 从物理性质来看, 苯不能与水混溶, 而丙酮能与水无限混溶. 因此, 当 PE 中加入苯时, 苯很快进入 PE 的尾部, 使其尾部之间相互粘接力减少, 当达到某一临界值时, 便发生解束相变. 当 PE 中加入丙酮时, 丙酮先与含水 5% 的 PE 中的水混溶, 其后在丙酮偶极矩的作用下, 使其逐渐克服 PE 有机尾部之间的相互粘接力, 当达到某一临界值时, 便发生解束相变.

通过比较得知, 苯和丙酮都能使 PE 液晶态从片层相解束变成立方相, 然后诱导立方相

变成六角形 H_1 相. 所不同的是苯还能使 PE 液晶态从六角形 H_1 相继续发生解束相变, 直到完全变成液态为止. 而丙酮在诱导立方相变成六角形 H_1 相之后, 不是促使其变成液相, 而是将其稳定在六角形 H_1 相.

还应该指出的是: 苯、丙酮使 PE 液晶态发生解束相变时都伴随有红移现象. 这可能与它们的极性和非极性有关. 这方面的工作还待做进一步的探讨.

参 考 文 献

- 1 张志鸿, 刘文龙编著. 膜生物物理学. 北京: 高等教育出版社, 1987: 27—35
- 2 尹长城, 赵南明, 陈 扬等. 硬脂酰化的 IgG 对磷脂酰乙醇胺脂双层的稳定作用. 科学通报, 1988; 33(13): 1022—1025
- 3 Evans E, Skalak R. *Mechanics and thermodynamics of biomembranes*. CRC Florida; Boca Raton, 1980
- 4 Helfrich W, Servuss R M. In: Safran S A *et al.* eds. *Physics of complex and supermolecular fluids*, New York: John Wiley & Sons, 1987
- 5 欧阳钟灿, 谢毓章. 双亲分子流体膜的弹性与热涨落——生物膜的 Helfrich 理论. 物理学进展, 1991; 11(1): 84
- 6 孙润广, 徐逢勋, 张静等. 水、甲醇、乙醇对含水脑磷脂液晶结构影响的 X 射线衍射研究. 生物化学与生物物理进展, 1991; 18(2): 123
- 7 孙润广, 王子浩, 王德华等. 用小角 X 射线散射法研究柠檬酸钠、氯化钠和氯化钾对磷脂酰乙醇胺液晶结构的影响. 科学通报, 1991; 36(18): 1325—1328
- 8 孙润广, 张 静, 王德华等. 用 SAXS 法研究 HF, HCl, H₂SO₄ 和 HAC 对 PE 液晶结构影响的机理. 物理学报, 1993; 42(3): 360
- 9 孙润广, 张 静, 王德华等. 用小角 X 射线散射法研究 CH₂Cl₂, CHCl₃ 和 CCl₄ 对磷脂酰胆碱液晶态结构的影响机理. 物理学报, 1991; 41(4): 554
- 10 Luzzati V, Husson F. The structure of the liquid-crystalline phases of lipid-systems. *J Cell Biol*, 1962; 12: 201—219

Influence of Benzene, Acetone on the Liquid-crystal Structure of Phosphatidylethanolamine

Sun Runguang* Wang Dehua Wang Mingzheng Wan Xiuqing

(*Experimental Centre of Shuanxi Normal University, Xian 710062*)

(*Institute of Theoretical Physics Academia Sinica, China*)

Zhang Jing

(*Xian Chemical Industry Research Institute, Xian 710002*)

ABSTRACT

The influence of benzene and acetone on the liquid-crystal structure of phosphatidylethanolamine (PE) was investigated respectively by method of the small angle X-ray scattering (SAXS). The experiments showed that the benzene enabled the tie of PE in liquid-crystal state to change from lamellar phase into cubic phase, then induced it from cubic phase into hexagonal phase, and finally to impel it changing from hexagonal phase into liquid state. Meanwhile, in this phase transition of the tie removal appeared the red shift. Besides, the acetone was also capable of removing the tie of PE in liquid-crystal state from lamellar phase into cubic phase. Again, the red shift appeared in these transitions of the tie. However, when PE in liquid-crystal state was induced into hexagonal phase, the acetone was unable to impel it from hexagonal phase into liquid phase like benzene, but stabilized it only in hexagonal phase.

Key words liquid-crystal state, phase transition, phosphatidylethanolamine

两种新呼吸链抑制剂对心肌抑制剂抑制作用的比较*

郭大海** 徐建兴

(中国科学院生物物理研究所, 北京 100101)

古练权

(中山大学化学系, 广州)

提 要

用抑制剂作为分子工具研究呼吸链的电子传递机制已有相当长的历史, 电子传递链各个区段均有酶专一的抑制剂被发现和使用。鉴于呼吸链中三个与泛醌反应相关的酶[还原辅酶 I: 泛醌还原酶 (NADH-Q reductase NQR)、琥珀酸: 泛醌还原酶 (succinate-Q reductase SQR) 和泛醌: 细胞色素 c 还原酶 (QH₂-cytochrome c reductase QCR)] 均催化同一底物反应, 从酶学角度看应存在一类抑制剂能对三个催化泛醌反应的酶兼有抑制作用。经合成和筛选发现 3-硝基-N-十二烷基水杨酰胺和 2-羟基-3-N-十二烷基酰胺吡啶具备这类性质, 它们对催化泛醌反应的三个酶都有抑制作用, 而对与泛醌无关的末端氧化酶 (cytochrome c oxidase) 无任何作用。3-硝

*国家自然科学基金支持。

**现地址: 中国科学院遗传所。

收稿日期: 1992-12-22 修回日期: 1993-05-27