

一维链状聚-*L*-苯丙氨酸合银(I)单晶及纳米晶体的合成与表征

郑雪琳^{1,2} 翁家宝^{*,1,2,3} 胡炳环^{1,2}

(¹ 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

(² 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

(³ 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 合成了 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 单晶, 晶体属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1$, $a=0.723\ 3(9)\ \text{nm}$, $b=0.641\ 2(8)\ \text{nm}$, $c=1.016\ 4(13)\ \text{nm}$, $\beta=106.098(3)^{\circ}$, $V=0.451\ 5(10)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $F(000)=268$, $R_1=0.053\ 1$. Ag(I)分别与 2 个 *L*-苯丙氨酸分子的羧基氧原子和氨基氮原子连接形成二配位结构, 并沿 a 轴形成无限的一维链状结构, 该链状结构呈现不太明显的右螺旋构型; 采用“线性反应器”合成了一系列(直径为 20~60 nm, 长度为 200 nm~2.2 μm)纳米尺寸, 结构与单晶一致的 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 一维链状物, TEM 观察了该纳米晶的自组装过程。

关键词: 银(I); 苯丙氨酸; 配合物; 纳米晶体

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)12-2147-05

Synthesis and Characterization of Coordination Polymer $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ with 1D Helical Chain and Corresponding Nanocrystal

ZHENG Xue-Lin^{1,2} WENG Jia-Bao^{*,1,2,3} HU Bing-Huan^{1,2}

(¹ Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou 350007)

(² College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(³ State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Science, Fuzhou 350002)

Abstract: A novel one-dimensional chain compound $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ was synthesized. Crystal data: monoclinic, space group $P2_1$, $a=0.723\ 3(9)\ \text{nm}$, $b=0.641\ 2(8)\ \text{nm}$, $c=1.016\ 4(13)\ \text{nm}$, $\beta=106.098(3)^{\circ}$, $V=0.451\ 5(10)\ \text{nm}^3$, $Z=2$, $F(000)=268$, $R_1=0.0531$. Ag(I) ion exhibits two coordination modes, linking with carboxylate oxygen atom and amino nitrogen atom from different *L*-Phenylalanine(*L*-Phe) that act as a bridging ligand to connect the structural unit to form an infinite *P*-helical chain structure. A series of corresponding nanocrystals was formed through self-assembly with different lengths (200 nm~2.2 μm) and diameters (20~60 nm) using a novel “linear reactor”. The main phase of the nanocrystal and the crystal were characterized by XRD. An interesting process of the self-assembly was revealed by TEM, and a hypothesis was proposed. CCDC: 608281.

Key words: Ag(I); *L*-phenylalaninato; complex; nanocrystal

目前有关过渡金属-氨基酸通过自组装形成配位聚合物已有诸多报道^[1-4], 主要限于晶体结构特征

上。这些聚合物在纳米尺寸状态和宏观尺度晶体状态上物理化学性质有很大的区别。近年来, 许多研

收稿日期: 2006-06-13。收修改稿日期: 2006-09-11。

国家自然科学基金(No.20471015)、教育部重点科技项目基金(No.DB-057)、中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室基金(No.040083)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjb@fjnu.edu.cn

第一作者: 郑雪琳, 女, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能杂化材料的合成。

究把注意力集中在由纳米尺寸的构件模块构建的新颖的材料上^[5],其中,一维纳米微粒由于其特殊的尺寸和外形并拥有许多奇特的性质,因此对一维纳米材料的研究在基础研究、应用研究上都有重要意义^[6]。

本文合成了一维链状结构的 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 单晶,测定了其晶体结构;并在 PEG/水构建的“线性反应器”中合成相应的纳米晶体,通过调节 PEG 和水的配比,实现对纳米晶体尺寸的调控;同时通过 TEM 观测揭示了自组装的过程。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

L-苯丙氨酸(*L*-Phe)为购自 Acros 公司的 98% 纯度的生化试剂,其余药品均为市售分析纯试剂,使用前未经进一步纯化。化合物的 C、H 和 N 元素分析使用 Elenmentar Vario EL III 元素分析仪。红外光谱(KBr 压片)使用 Nicolet AVATAR-360 FTIR 光谱仪在 4 000~400 cm^{-1} 范围内测定。晶体结构由 Siemens SMART CCD 单晶衍射仪测定。扫描电镜实验采用 XL 30ESEM(Philips)环境扫描电镜,样品经喷金处理后观察。透射电镜实验采用日本 JEM-2000EX 透射电镜。X 射线粉末衍射实验用 X'pert 粉末衍射仪,利用 Organizer 和 Highscore 软件进行检索。

1.2 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 单晶(1a)的合成

将 0.165 g (1 mmol) *L*-苯丙氨酸和 0.170 g (1 mmol) AgNO_3 混合于 5 mL 水和 5 mL 甲醇的混合液中,室温下剧烈搅拌几分钟后,缓慢滴加 4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水至 pH=8 左右,继续搅拌 15 min,过滤,滤液在室温下于暗处放置。3 d 后得无色块状晶体 **1a**。 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Ag}$ 元素分析理论值(质量分数 %):C, 40.1; H, 3.16; N, 5.61, 实测值(%):C, 39.75; H, 3.68; N, 5.15。红外光谱主要吸收峰(KBr pellet, cm^{-1}): 3 422(br, OH), 1 585(vs), 1 454(m), 1 406(s), 1 347(m), 1 075(m), 701(m), 567(m), 544(m)。

1.3 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 纳米晶(1b)的合成

将 0.165 g (1 mmol) *L*-Phe 分散于 5 mL $V(\text{PEG}):V(\text{H}_2\text{O})$ 分别为 2.5:1、2.5:2、2.5:5 的混合液中,室温剧烈搅拌下滴加 4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水至 pH=8~9,继续搅拌 0.5 h,得悬浮液。将 0.170 g (1 mmol) AgNO_3 溶于同样配比同体积的 PEG-400/ H_2O 溶液中。将上述两溶液混合,搅拌 3 min,离心吸取上层无色澄清液,向

该澄清液中加入 4 倍体积的仲丁醇,搅拌后静置,渐渐有白色沉淀生成。沉淀经离心后,用仲丁醇洗涤,洗去 PEG 与残留的 AgNO_3 , 40 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 10 h,得白色粉末 **1b**。

1.4 晶体结构的测定

选取大小为 0.15 mm $\times$ 0.46 mm $\times$ 0.48 mm 化合物 **1a** 的无色单晶,于 Siemens Smart-CCD 单晶衍射仪上,在 293 K 下用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\,073\text{ nm}$),通过 SMART 程序收集衍射数据。在 $2.09^{\circ}<\theta<25.01^{\circ}$ 范围内,共收集独立衍射点 1 084 个。非氢原子用直接法解出并采用各向异性热参数用最小二乘法进行修正。氢原子的位置由理论加氢方法得到。全部计算使用 SHELXTL PC 程序完成。晶体学数据列于表 1。

CCDC: 608281。

表 1 配合物 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ (1a)的晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex 1a

Empirical formula	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{AgNO}_2$
Formula weight	272.05
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
a / nm	0.723 3(9)
b / nm	0.641 2(8)
c / nm	1.016 4(13)
$\beta / (^{\circ})$	106.098(3)
V / nm^3	0.451 5(10)
Z	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.001
$F(000)$	268
μ / mm^{-1}	2.195
T / K	293(2)
No. reflection measured	1 326
No. unique reflections	1 084
R_{int}	0.028 8
R_1	0.053 1
wR_2 (all data)	0.140 2

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ (1a)的结构

配合物 **1a** 的配位环境如图 1 所示,主要键长和键角列于表 2。

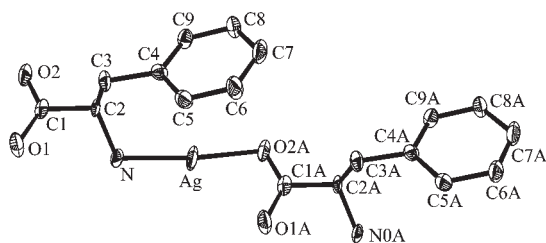
在配合物 **1a** 中,Ag(I)分别与 2 个 *L*-苯丙氨酸分子上的羧基氧原子和氨基氮原子连接形成二配

表 2 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ (1a)的键长及键角Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^{\circ}$) of complex 1a

Ag-N	0.214 6(8)	O(2)-Ag#2	0.218 7(9)	Ag-O(2)#1	0.218 7(9)
N-Ag-O(2)#1	167.4(6)	C(9)-C(4)-C(5)	117.8(11)	N-C(2)-C(3)	110.5(12)
C(2)-N-Ag	114.3(6)	C(9)-C(4)-C(3)	123.0(11)	C(6)-C(5)-C(4)	122.0(13)
C(1)-O(2)-Ag#2	104.0(8)	C(5)-C(4)-C(3)	119.0(11)	C(7)-C(6)-C(5)	117.2(18)
O(2)-C(1)-O(1)	123.8(10)	O(2)-C(1)-C(2)	117.2(10)	C(8)-C(7)-C(6)	120.2(13)
C(1)-C(2)-C(3)	106.7(11)	O(1)-C(1)-C(2)	119.0(11)	C(7)-C(8)-C(9)	119.8(12)
C(4)-C(3)-C(2)	114.2(9)	N-C(2)-C(1)	112.6(7)	C(4)-C(9)-C(8)	122.6(12)

Symmetric operation: #1: $x+1, y, z$; #2: $x-1, y, z$.

位结构,Ag-O 和 Ag-N 的键长分别为 0.218 7 (9) nm 和 0.214 6(8) nm, O-Ag-N 的键角为 $167.4(6)^{\circ}$, 与直线的配位角度 180° 偏离了约 12.6° 。根据 Cram 规则,配体苯丙氨酸由 α -手性碳的绝对构型决定而形成空间构型,位于其两端的羧基氧原子和氨基氮原子分别与相邻的 2 个 Ag 离子配位,形成图 2 所示

图 1 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 中 Ag(I) 的配位环境Fig.1 Coordination environment of Ag(I) in $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 图 2 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ P-螺旋链结构Fig.2 P-helical chain structure of $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$

的 P-型一维无限链,沿 a 轴方向延伸。该链状结构呈现不太明显的右螺旋构型,螺旋扭曲度约 122.1° , Ag-Ag 间距离约为 0.723 3 nm, 经过计算配合物单链直径约 0.475 nm。

Phe-Ag-Phe 右旋链通过配体的羧基氧原子与相邻链上的配体的氨基氮原子沿 b 轴方向形成氢键,在 ab 面上形成如图 3(a)所示的二维平面结构,链与链之间的距离为 0.329 8 nm,约为银离子半径的 2 倍,其中 Ag-Ag-Ag 的夹角为 109.4° , Ag-Ag 之间可能存在弱作用。图 3(b)给出了该配合物的二维和三维堆积结构。

2.2 链状纳米晶体 1b 的透射电镜(TEM)与扫描电镜(SEM)观察

将合成的纳米晶体 1b 和单晶 1a 分别进行 XRD 分析,经软件检索而得的 1a 和 1b 的衍射峰的位置和数目一致,说明二者结构是相同的。

图 4a、4b、4c、4d 为不同比例 PEG-400/H₂O 组成的“线性反应器”中生成的一组 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 纳米晶体和单晶的 TEM 和 SEM 照片。实验证明了“线性

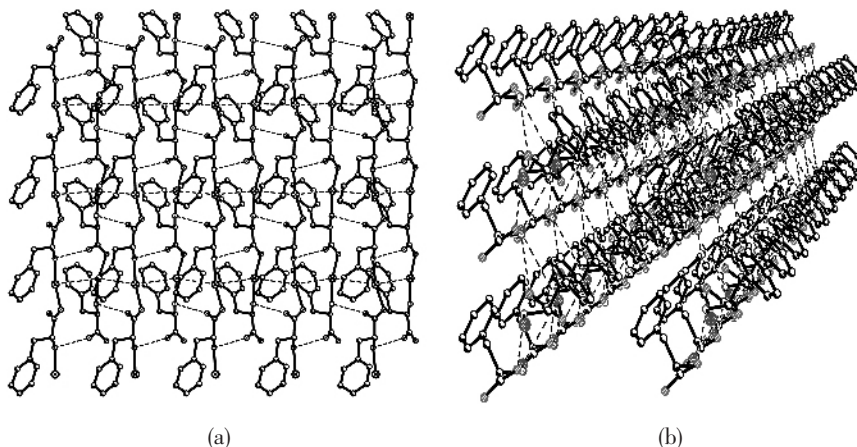
图 3 $[\text{Ag}(\text{L-Phe})]_{\infty}$ 在 ac 平面上的二维超分子结构(a)和三维结构(b)

Fig.3 2D supramolecular structure (a) and the 3D packing structure (b)

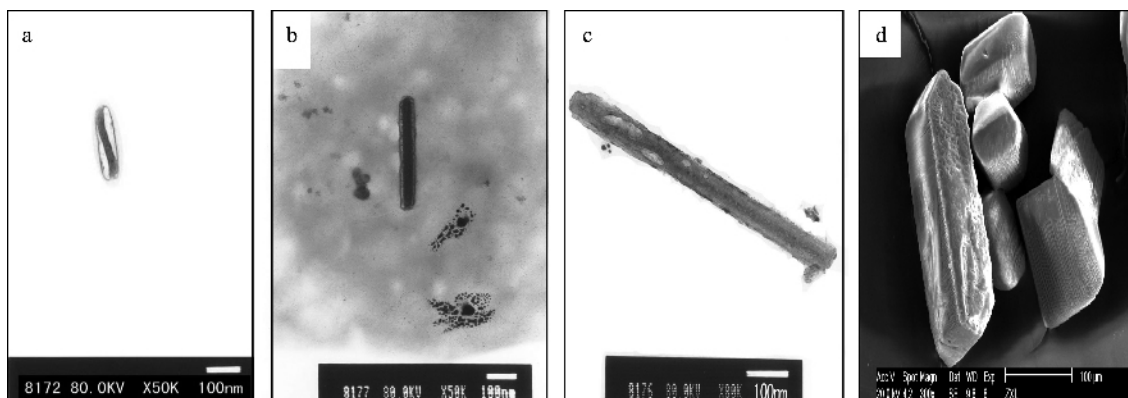


图 4 不同比例 PEG-400/H₂O 中生成的[Ag(L-Phe)]_n晶体的 TEM(a,b,c)及 SEM(d)照片

Fig.4 TEM and SEM image of [Ag(L-Phe)]_n taken from the PEG-400/H₂O systems, the diameters of the nanorods vary with the amount of water, i.e. 20, 40, 60 nm for (a) V(PEG-400):V(H₂O)=2.5:1; (b) V(PEG-400):V(H₂O)=2.5:3; (c) V(PEG-400):V(H₂O)=2.5:5; (d) SEM image of [Ag(L-Phe)]_n crystal from pure water

反应器”的机理^[7],随着水含量的增加,Ag(I)与 *L*-苯丙氨酸的自组装生长空间扩大,配合物通过链与链之间的氢键连接使链状物的直径增大,从图 4a 中直径约为 20 nm 的一维纳米晶体,到图 4c(V(PEG-400):V(H₂O)=2.5 mL:5 mL)中直径为 60 nm 一维纳米晶体,直至图 4d(无 PEG-400 时)的块状单晶。

2.3 纳米晶体的形成机理

通过 TEM 对不同时间 PEG/H₂O 体系中 Ag 与 *L*-Phe 自组装产物的形貌进行观察,发现一有趣的现象:随着时间的推移纳米晶的形态由排列整齐

“点”(图 5a)逐渐变成“条”(图 5c)。可以推断,在自组装开始阶段,“线性反应器”内 Ag⁺与 *L*-苯丙氨酸上羧基氧原子和氨基上的氮进行配位,首先生成颗粒状的聚 *L*-苯丙氨酸合银(I)纳米晶核,由于 PEG 的阻隔作用,纳米颗粒被束缚在“线性反应器”中,排列在一条线上。随时间的推移,金属离子与氨基酸继续自组装,与生成的晶核连接起来,在“线性反应器”所提供的一维空间内充分的生长,并沿 *a* 轴方向逐渐延长,连接成一维的条状结构。

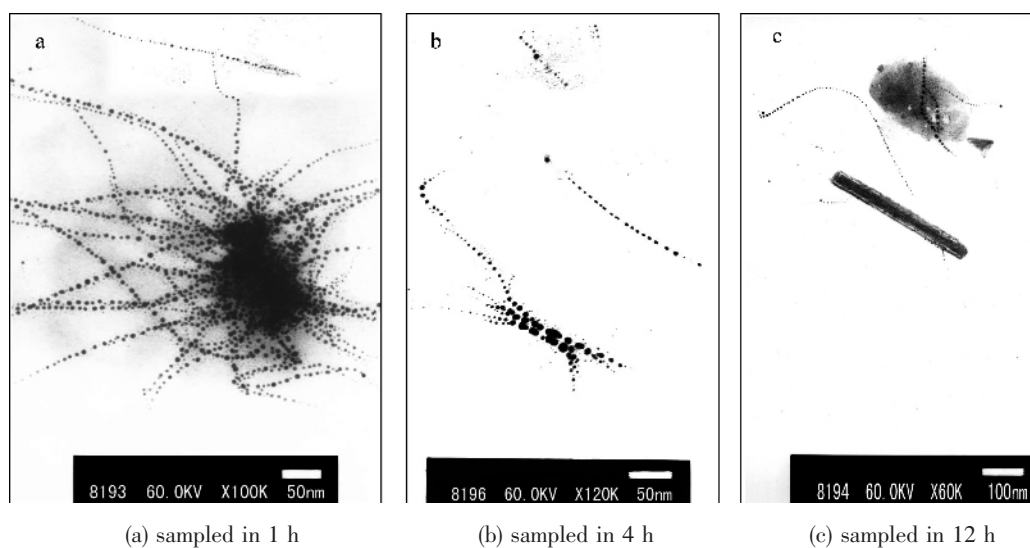


图 5 [Ag(L-Phe)]_n 形貌随时间变化 TEM 照片

Fig.5 Process of the self-assembly of [Ag(L-Phe)]_n nanocrystal

3 结 论

本文合成了一维螺旋链状结构的 [Ag(L-Phe)]_n 单晶(1a),并测定了晶体结构。通过 PEG/H₂O 体系合

成一系列不同直径、长度的纳米晶体(1b)。XRD 结果表明单晶与纳米晶体结构相同;通过 TEM 观察了纳米晶体自组装过程。

参考文献:

- [1] (a) Biradha K, Seward C, Zaworotko M J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**:492~495
(b) Anokhina E V, Jacobson A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126** (10):3044~3045
- [2] (a) Matsumoto N, Sunatsuki Y, Miyasaka H, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**:171~173
(b) Triki S, Pala J S, Decoster M, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**:113~115
(c) Miller J S, Spstein A J. *Chem. Commun.*, **1998**:1319~1320
(d) Buschmann W E, Arit A M, Miller J S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, **37**(6):781~783
- [3] (a) Yashima E, Maeda K, Okamoto Y. *Nature*, **1999**, **399**:449~451
(b) Piguet C, Bernadinelli G, Hopfgartnerr G. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**(6):2005~2062
- [4] (a) Yaghi O M, Li H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**(1):295~296
(b) Venkataraman D, Gardner G B, Lee S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**(46):11600~11601
- [5] (a) Xia Y, Rogers J A, Paul K E, et al. *Chem. Rev.*, **1999**, **99** (7):1823~1848
(b) Duan X F, Huang Y, Cui Y, et al. *Nature*, **2001**, **409**:66~69
- [6] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. *Science*, **2001**, **292**(8):1897~1899
- [7] ZHENG Xue-Lin(郑雪琳), WENG Jia-Bao(翁家宝), LIU Cheng-Feng(刘成峰), et al. *Yingyong Huaxue (Chinese J. Appl. Chem.)*, **2004**, **21**(6):571~575