

色氨酸-银纳米微粒的制备与表征

游玉华^{1,2}, 张朝平¹

(1. 贵州大学 化学系, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵州 贵阳 550001)

[摘要]在微乳液中制备出色氨酸-银纳米微粒,并用 X 射线衍射(XRD),原子力显微镜(AFM),红外光谱(IR)对其结构进行表征。XRD 结果表明,色氨酸-银晶粒的平均粒径为 27.8 nm;从 AFM 可以看出,色氨酸-银纳米微粒分散性较好;红外可见光谱表明,色氨酸中-COOH、-NH₂以及吲哚基上的氮对银(I)有直接的配位作用。

[关键词]色氨酸;银离子;纳米微粒;微乳液
[中图分类号]TQ **[文献标识码]**A

[文章编号]1007-1865(2010)03-0076-03

Preparation and Characterization of Trp-Ag Nanoparticles

You Yuhua^{1,2}, Zhang Chaoping¹

(1. Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025; 2. School of Geography and Environment Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

Abstract: Tryptophan-silver(Trp-Ag) nanoparticles in micro emulsion were prepared, the structures of surfaces were characterized by XRD, AFM and IR spectra. XRD results showed that Trp-Ag nanoparticles sizes of diameter were about 27.8 nm. AFM indicated that Trp-Ag nanoparticles dispersed well. The IR results showed that -COOH, -NH₂ and indole group of tryptophan formed chemical binding with silver(I).

Keywords: tryptophan; silver(I); nanoparticles; micro emulsion

金属离子与氨基酸、肽及蛋白质的结合在生物体中扮演着很重要的角色。近年来,国内外对金属离子与氨基酸作用的研究很广泛^[1-4],但与 Cu⁺和 Cu²⁺-氨基酸间的作用相比,银(I)离子的研究要相对少得多^[5]。用分子动力学方法计算银(I)离子与多种 α -氨基酸的相对结合已见报道^[6]。氨基酸与银之间的反应涉及面很广泛,如银对蛋白质的染色^[7]、在生物大分子结构分析中的应用^[8]、氨基酸在聚合物/银盐配合物膜上对促进石蜡运输的影响^[9]以及单一芳香族氨基酸-银簇杂化物的形成和光致(分子)碎片光谱性质^[10]等。

在前期研究中,课题组曾考察了赖氨酸-Ag 的反应机制^[11]以及血红蛋白-银的反应^[12]、氨基酸-银反应的光化学特点^[13]、色氨酸-银作用的光化学性质^[14]。但在微乳液体系中制备色氨酸-银纳米微粒,及用 IR、XRD 和 AFM 方法研究色氨酸-银配合物少见报道,为此,笔者用 XRD、AFM 对其结构与形貌进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂和测试仪器

L-色氨酸(Tryptophan, 简称 Trp, AR, 北京百灵威化学技术有限公司);硝酸银(AR, 广州市金珠江化学有限公司立新化工厂);三羟甲基氨基甲烷(简称 tris, AR, 北京化学试剂公司);十二烷基硫酸钠(简称 SDS, AR, 重庆无机化学试剂厂);正庚烷(CH₃(CH₂)₅CH₃, AR, 北京金星化工厂);正己醇(C₆H₁₄O, CP, 上海试剂总厂);丙酮(CH₃COCH₃, AR, 成都五环高欣化学试剂厂)。

德国 Bucker 公司 VERTEX-70 型傅立叶-红外分光光度计;日本电子公司理光 DLMAX-2200 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, K α 射线, $\lambda=0.15405$ nm;中科院本原纳米仪器有限公司生产的 CSPM-3100 原子力显微镜。

1.2 微乳液中制备 Trp-Ag 纳米微粒

保持水核半径 $R_w=[H_2O]/[SDS]=15$, 按配比准确称取 6.4089 g 的 SDS, 量取 46 mL 的正庚烷, 23 mL 的正己醇, 0.1% 的 tris 缓冲液 1.0 mL, 1.5813 g 的色氨酸, 在磁力搅拌器上乳化 2~3 h, 得到微乳液 A; 再准确称取 0.6589 g 的 AgNO₃ 配成

1.0 mol/L 的溶液, 然后再将此溶液 5.0 mL 逐滴加入 A 中, 反应 3 h, 得到色氨酸-银的固体样品, 过滤。固体物质用丙酮洗 4~5 次, 再用少量水冲下壁上物质, 常温干燥, 研磨, 得产品。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为微乳法制得的 Trp-Ag 固体样品的 XRD 图。图中有七个衍射峰($2\theta=32.16^\circ$ 、 33.88° 、 37.88° 、 49.40° 、 54.60° 、 55.28° 、 57.36°), d 值分别为 0.27810、0.26437、0.23732、0.18434、0.16795、0.16604、0.16050 nm, I/I_0 为 100、51、7、8、15、11、11, 与 Ag₂N₂H₂O₂S 的标准图谱(JCPDS: 32-1024)比较, 衍射峰分别对应于色氨酸-银的 212、120、014、325、136、240、152 晶面产生的衍射, 表明样品晶形较好。根据(212)衍射峰的半峰宽由 Scherrer 公式($D=57.3 \times k\lambda/\beta \cos\theta$)求得色氨酸-银晶粒的平均粒径为 27.8 nm。另根据 Ag 的标准图谱(JCPDS: 04-783)比较, 一衍射峰($2\theta=38.68^\circ$)其 d 值为 0.23259, I/I_0 为 27, 对应于 Ag 的 111 晶面产生的衍射, 这也证实了氨基酸与银离子的反应过程为银氨配离子与氨基酸反应生成新的配合物, 然后银离子再被甲醛还原为超细银粒而被氨基酸所包裹。

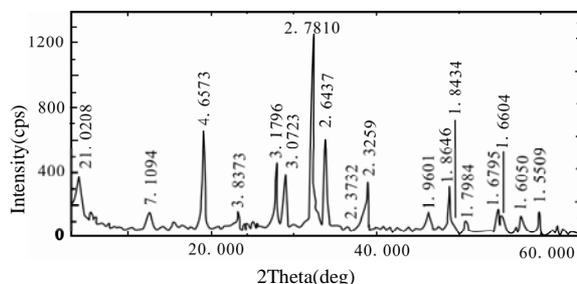


图 1 色氨酸-银配合物微粒的 X-射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of Trp-Ag

2.2 AFM 分析

[收稿日期] 2009-12-03

[作者简介] 游玉华(1976-), 女, 江西南昌人, 硕士, 实验师, 主要研究方向为生物无机化学。

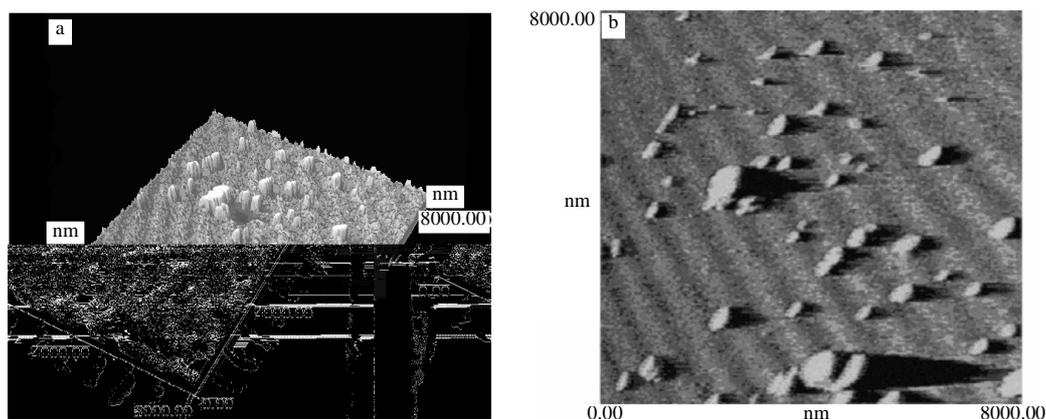


图2 Trp-Ag 纳米微粒的TEM形貌图(b)和三维形貌图(a)

Fig.2 Atomic force microscope(AFM) images (b) and three-dimensional image (a)

从AFM图看出, Trp-Ag 纳米微粒的大小约为30~50 nm(图2(b)), 粒度分布广, 粗糙度是8.68 nm, 高度是47 nm(图2(a)). Trp-Ag 纳米微粒被很好地分散, 并通过氢键作用而聚集在一起。^[15-17]

2.3 IR 分析

为了了解配合物微粒中氨基酸与银(I)的结合情况, 做了配合物的 IR 谱, 并与色氨酸样品的 IR 谱进行比较, 如图 3 所示。主要差异出现在 3400~2800 cm^{-1} 、1670~1100 cm^{-1} 和 800~400 cm^{-1} 区域。

Trp 中 3404.43、3078.63、3038.03 cm^{-1} 吸收带属于 N-H(-NH₃⁺)伸缩振动, 在 Trp-Ag 配合物中移至 3404.92、2922.88、2852.85 cm^{-1} , 峰加宽, 强度变大, 说明 N(-NH₃⁺)已经与金属银离子发生了化学键合作用; Trp 有三个可能与 Ag(I)结合的位置, 即 α -羧基的氧, α -氨基的氮以及咪唑环上的氮。在 1670~1100 cm^{-1} 区域, Trp 和 Trp-Ag 配合物的 IR 谱差异更为明显。Trp 中 1665.95 cm^{-1} 为 N-H(-NH₃⁺)不对称弯曲振动, Trp-Ag 配合物中此峰移至 1667.01 cm^{-1} ; Trp 中 1589.69 cm^{-1} 为羧酸根离子(COO⁻)的不对称伸缩振动, Trp-Ag 配合物中移至 1592.26 cm^{-1} ; 而 Trp 中 1456.91、1414.13 和 1356.33 cm^{-1} 属于羧酸根离子(COO⁻)的对称伸缩振动, 在 Trp-Ag 配合物中分别移至 1459.23、1415.46 和 1355.92 cm^{-1} , 说明 Trp 中的羧基氧已与 Ag(I)发生了键合。咪唑类化合物在 1250~1000 cm^{-1} 处可出现多条谱带, 它们属于咪唑基团中 C-H 的面内弯曲振动, 在 Trp 的 IR 光谱中几乎观察不到此峰, 但在 Trp-Ag 配合物中 1114.13 cm^{-1} 处却出现一宽而强的吸收带, 说明咪唑基团对金属银离子可产生配位作用。该带也可归属为 NH₂-扭转或 NH₃⁺-面内摇摆的吸收带。同时, 咪唑类化合物在 900~670 cm^{-1} 区域还会出现一强吸收带, Trp 在 743.83 cm^{-1} 处出现了此峰, 而在 Trp-Ag 配合物中则出现了三个吸收带, 分别位于 824.57、743.31、617.31 cm^{-1} , 它们均属于咪唑基团上 C-H 的面外弯曲振动, 这也表明咪唑基团上的氮可能已与 Ag(I)发生了配位作用。424.25 cm^{-1} 出现的峰则是 Ag-O 键的峰, 更能证明 Ag(I)与 Trp 发生了配位作用。

色氨酸分子中有-COOH, -NH₂和咪唑基团, 银离子与 Trp 的-COOH, -NH₂配位外, 还能与咪唑基上的 N 原子进行配位, 形成一个六配位笼状结构的配合物, 从而使 Trp 的分子形成非平面扭曲构象, 共轭体系中 P 轨道交叠程度受到影响, 由此可推断配合物 Trp-Ag 的结构如图 4。

3 结论

文章的研究表明: 在微乳液中制备出的 Trp-Ag 纳米微粒, 具有良好的品质峰, 平均粒径为 27.8 nm。AFM 图谱表明 Trp-Ag 纳米微粒的大小约为 30~50 nm。IR 谱图指出了除了 -COOH, -NH₂与 Ag⁺配位外, 咪唑基上的氮对 Ag⁺也有直接的配位作用。

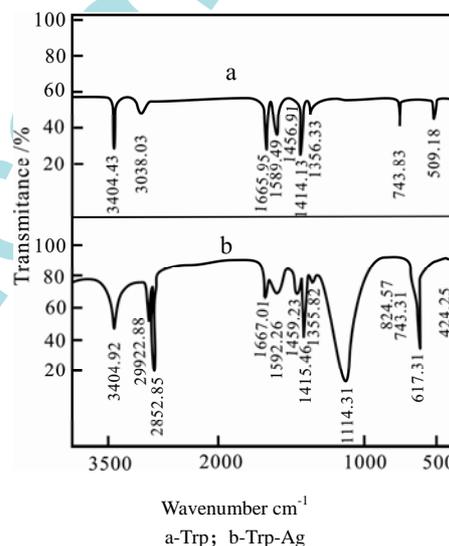


图3 色氨酸和色氨酸-银配合物微粒的 IR 谱(KBr 压片)
Fig.3 The IR spectra of Trp-Ag (disk: KBr,)

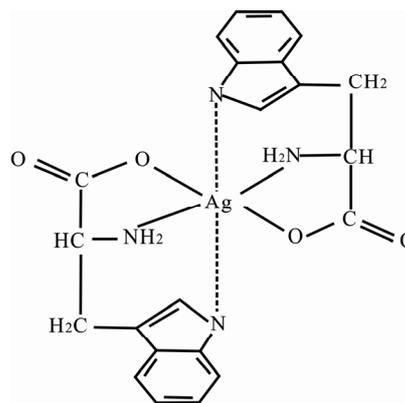


图4 Trp-Ag 配合物的可能结构

Fig.4 Proposed structure of the Trp-Ag complex

参考文献

- [1]Jadhav S H, Sarkar S N, Ram G C, et al. Immunosuppressive effect of subchronic exposure to a mixture of eight heavy metals, found as groundwater contaminants in different areas of India, through drinking water in male rats[J]. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2007, 53(3): 450-458.
- [2]Wigley R A, Brooks R R. In Noble Metals and Biological

- Systems[M]. Brooks RR, Ed, CRC: Boca Raton, 1992: 277-297.
- [3] Spadaro J A, Chase S E, Webster D A. Bacterial inhibition by electrical activation of percutaneous silver implants[J]. Biomed. Mater. Res., 1986, 20(5): 565-577.
- [4] Nomiya K, Onoue K I, Kondoh Y, et al. Synthesis and characterization of oligomeric, anionic thiomalato-silver(I) complexes with biological activities[J]. Polyhedron, 1995, 14(10): 1359-1367.
- [5] Weber O A. Stability of proton and Cu(II) complexes of some tyrosine and tryptophan derivatives[J]. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36(6): 1341-1347.
- [6] Lee W M, Li H B, Lau T C, et al. Relative Silver(I) Ion Binding Energies of α -Amino Acids: A Determination by Means of the Kinetic Method[J]. Am. Soc. Mass. Spectrom., 1998, 9(8): 760-766.
- [7] van Oostveen I, Ducret A, Aebersold R. Colloidal silver staining of electroblotted proteins for high sensitivity peptide mapping by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Anal. Biochem., 1997, 247(2): 310-318.
- [8] Castro JL, Lopez Ramirez MR, Lopez Tocon I, et al. Vibrational study of the metal-adsorbate interaction of phenylacetic acid and alpha-phenylglycine on silver surfaces[J]. Colloid Interface Sci., 2003, 263(2): 357-363.
- [9] Kang S W, Kim J H, Won J, et al. Enhancement of facilitated olefin transport by amino acid in silver-polymer complex membranes[J]. Chem. Commun. (Camb), 2003, (6): 768-769.
- [10] Tabarin T, Antoine R, Broyer M, et al. Formation and photofragmentation

- properties of isolated aromatic amino acid-silver cluster hybrids[J]. Eur. Phys. J. D- Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics Published online: 24 January 2009.
- [11] 肖子丹, 张朝平. 赖氨酸-银反应机理的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(8): 915-919.
- [12] 李丽, 张朝平, 申德君. 血红蛋白-银的反应及凝胶性能的研究[J]. 化学试剂, 2002, 24(4): 196-198.
- [13] 肖子丹, 张朝平, 申德君. 氨基酸-银反应的光化学特点[J]. 感光科学与光化学, 2005, 23(3): 209-217.
- [14] You Y H(游玉华), Zhang C P(张朝平). The photochemistry properties on interaction silver with tryptophan[J]. Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc., 2008, 69(3): 939-946.
- [15] Bibiana Onoa, Virtudes Moreno. Nickel(II) and copper(II)-L-cysteine, L-methionine, L-tryptophan-nucleotide ternary complexes [J]. Transition Met. Chem., 1998, 23(4): 485-490.
- [16] Asma I. El-Said, Amna S. A. Zidan, Mahmoud S. El-Meligy, et al. Complexes of tris(o-phenanthroline) nickel(II) and copper(II) bromide with dithiocarbamates derived from α -amino acids[J]. Transition Met. Chem., 2001, 26(1): 13-19.
- [17] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M], 电子工业出版社, 1989, 8.

(本文文献格式: 游玉华, 张朝平. 色氨酸-银纳米微粒的制备与表征[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 76-78)

(上接第59页)

添加阳离子瓜尔胶前后以及阳离子瓜尔胶的粘度对头发干、湿梳理性的影响, 见图1、2。

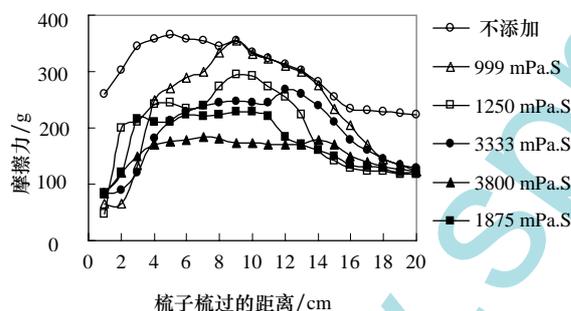


图1 粘度对洗发水湿梳理性的影响

Fig.1 Effect of viscosity to combing function of wet hair

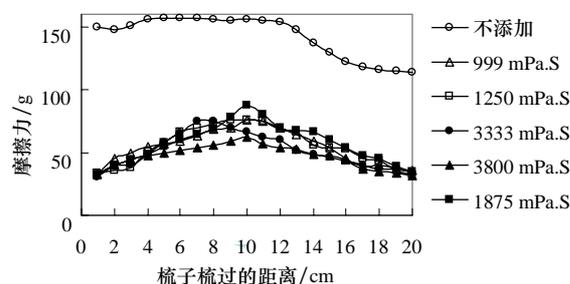


图2 粘度对洗发水干梳理性的影响

Fig.2 Effect of viscosity to combing function of the dry hair

从试验结果可以看出: (1)同没有添加阳离子瓜尔胶的基础洗发水比较, 含有阳离子瓜尔胶的洗发水明显降低了头发与头发之间的作用力(摩擦力), 可见阳离子瓜尔胶对改善头发的梳理性无论是干梳理性还是湿梳理性都起了一定的作用, 这主要是由于使用了阳离子瓜尔胶后使干了的头发体积减少、不蓬松; (2)阳离子瓜尔胶对头发的干梳理性的影响明显高于湿梳理性, 使用阳离子瓜尔胶后干发的梳理阻力减少得很多, 头发

的蓬松度差, 说明阳离子瓜尔胶有积聚行为; (3)粘度对梳理性有一定的影响。湿梳理性时, 随着阳离子瓜尔胶的粘度增加, 摩擦力下降的较快, 由350 g降到150 g, 带来清爽的性能, 体现出众的湿梳性; 干梳理性时, 随着阳离子瓜尔胶的粘度增加, 对摩擦力的影响不是特别大, 由90 g降到70 g; 粘度在3300 mPa.S以上时, 对头发之间的摩擦力影响大。而且我们通过试验还得到如下结果: 通过20次反复洗涤, 仍然保持头发的丰盈程度, 具有一定的蓬松感, 而不是越来越沉重。说明该阳离子瓜尔胶具有更少的积聚性, 消除了长期使用后有积聚、沉重、发粘和使头发枯萎的负面影响。

3 结论

(1)以瓜尔胶为原料, 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为醚化剂, 氢氧化钠为催化剂, 乙醇为溶剂, 在以粘度为考察对象时, 制备阳离子瓜儿胶合成反应的适宜工艺条件为: 瓜尔胶25 g; NaOH 2 g; 醚化剂6.25 g; 反应温度60 °C; 反应时间4 h; 水25 mL; 乙醇80 mL。

(2)催化剂用量、醚化剂用量、反应时间与产品的粘度之间存在较佳值。

(3)根据数据显示, 阳离子瓜尔胶对头发的调理作用是在头发被冲洗时发生, 并且被使用后的头发平滑、不纠结、易于梳理, 显示阳离子瓜尔胶在护理头发方面具有显著效果, 是护理头发的理想成分。阳离子瓜尔胶的粘度3300 mPa.S以上为适宜, 粘度低对湿梳理性影响不是很明显。

参考文献

- [1]王承学, 黄桂华, 石文彪. 羟丙基瓜尔胶合成条件对其性能的影响[J]. 精细化工, 2007, 24(4): 45-47.
- [2]吉毅, 李宗石, 乔卫红. 瓜尔胶的化学改性[J]. 日用化学工业, 2005, 35(2): 111-114.
- [3]Fewkes K A, Cottrell I W, Martino G T. Keratin treating cosmetic compositions containing high DS cationic guar gum derivatives [P]. WO:0197761, 2001-12-27.
- [4]Mishina YUKIE, Sato SHIN, Ando SHUZO. Shampoo compositions [P]. EP:1037600, 2000-09-27.

(本文文献格式: 董伟, 范旭, 曹光群, 等. 阳离子瓜尔胶粘度对头发梳理性的影响[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 59)