

• 研究论文 •

合成温度对 Tyr/LDH 纳米复合物性质的影响

李淑萍^{*,a,b}

(^a 南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097)

(^b 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

摘要 研究了合成温度对 Tyr(酪氨酸)/LDH(层状双氢氧化物)纳米复合物性质的影响. 结果表明: 随着合成温度的升高, 纳米复合材料的层间距和比表面积逐渐降低; 随着温度的升高, 合成粒子的形状由球形到三角形最后变为无定形. 进一步的研究表明, 这些规律性的变化与插入层间的生物分子数量有关.

关键词 层状双氢氧化物; 酪氨酸; 生物分子纳米复合材料

Influence of Temperature on the Formation of Tyr/LDH Nanohybrids

LI, Shu-Ping^{*,a,b}

(^a College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

(^b Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The influence of temperature on the properties of Tyr/LDH nanohybrids has been examined. The results indicate that the basal spacing and specific surface areas decrease with the increase of temperature. Also, the shape of the nanohybrids changes from spheres to triangles last to amorphisms as the increase of temperature. The in-depth study shows that the change is related with the amount of the biomolecules in the interlayers.

Keywords layered double hydroxide; tyrosine; biomolecule nanohybrids

生物分子/LDH 纳米复合材料是近年来新发展的一个非常活跃的领域. 层状氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)是一类带永久正电荷的优良的载体材料^[1]. 研究发现: LDH 不仅能在其层间贮存大量的带负电荷生物物质, 有效地保持生物物质的化学性质和生物活性, 并且在酸性条件下能无降解地进行释放, 最大限度地减少生物物质的运载损失. 因此, LDH 是一种新型的生物物质的载体和储存器^[2]. LDH 不仅具有良好的生物兼容性, 并且与某些生物物质还表现出了优良的协同效应. Choy^[3]的研究表明: 单纯的 As-myc-低聚核苷酸不能抑制肿瘤的生长, 而 As-myc-低聚核苷酸/LDH 纳米复合体则能有效地抑制肿瘤的生长. 因此, 生物分子-LDH 纳米复合材料已经成为新一代的基因药物.

氨基酸是酶和蛋白质的重要组成成分, 而酶和蛋白质是自然界里重要的生物材料, 所以, 研究氨基酸在 LDH 中的插层过程是研究生物材料-LDH 合成的重要环节. Fudala 等^[4,5]在此方面做了大量的研究工作.

然而到目前为止, 所有的研究仅仅停留于制备成功一种氨基酸-LDH 纳米复合材料. 而通过研究外界因素对复合材料性质的影响, 从而探讨合成机理, 找出影响复合材料性质的本质因素这类研究还鲜见报道. 近年来, 我们以酪氨酸为模型生物分子进行了一系列的研究^[1,2]. 本文详细讨论了合成温度对酪氨酸(tyrosine, 简称 Tyr)-LDH 纳米复合材料的影响, 以期找出影响复合物性质变化的本质因素.

* E-mail: lishuping@njnu.edu.cn

Received March 6, 2006; revised July 3, 2006; accepted August 1, 2006.

南京师范大学高层次人才启动基金、山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室开放基金(No. 200605)资助项目.

1 实验部分

1.1 样品的合成

生物分子-LDH 纳米复合材料是采用共沉淀法制得的, 对于热不稳定性的氨基酸而言, 高温下的离子交换并不是最佳的选择. 采用非稳态共沉淀法进行合成: 在某一恒定温度下, 配置物质的量比为 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Al}^{3+})/n(\text{Tyr})=2/1/1$ 的 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Tyr}$ 混合溶液, 在通 N_2 并不断搅拌的情况下加入共沉淀剂 NaOH , 调节 pH 值为 8.0, 不断搅拌 2 h 后在母液中静置老化 40 min, 得到的样品用二次蒸馏水进行反复洗涤, 60°C 恒温胶溶, 在室温下真空干燥, 得 Tyr/LDH 复合材料. 其中, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 的物质的量浓度为 $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$, 酪氨酸的浓度为 $0.1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (固含量不少于 97%), 分析纯, 天津市化学试剂三厂; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (固含量不少于 98%), 分析纯, 天津市化学试剂一厂; NaOH (固含量不少于 99%), 分析纯, 天津市化学试剂三厂, 酪氨酸 (含量不少于 97%), 生化试剂, 上海化学试剂总厂.

1.2 样品的表征

用 X'Pert Pr 1830 型 X 射线衍射仪表征样品的晶型, 以 Cu 靶 α 射线为衍射源 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 角度在 $2^\circ \sim 60^\circ$ 间变化, 扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$. 用 ASAP2020 型比表面测定仪测定样品的比表面积和孔尺寸分布, 实验前样品在 115°C 下真空干燥 12 h, 测试温度从 77 K 开始. 用 JEM-200CX 透射电子显微镜观察粒子形貌, 制备透射样品时, 将溶胶分散于丙酮中, 浓度为 0.05%, 超声分散后观测. 用 STA 449C Thermal Star 300 热分析仪进行热失重和差热分析, 热失重测定以空气为介质, 加热速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 分析前样品在 100°C 下预加热 24 h.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

不同温度下合成纳米复合材料的 XRD 图 (图 1) 表明: 所有产品都具有相似的 XRD 图谱——典型的 LDH 层状结构; 与纯 LDH 样品的衍射图相比^[6], 复合物的 (003), (006) 和 (009) 峰向低角度方向移动, 表明酪氨酸阴离子已经插入到 LDH 的层间. 根据 LDH 的结构特征, Tyr/LDH 复合物的层间距值列于表 1.

从图 1 还可以看出, 除了样品 LDH-40 外, 其余的三个样品在 $2\theta=11^\circ$ 处有明显的双峰. 这是由于合成中形成了 $\text{LDH}\text{-CO}_3$ 杂质 ($\text{LDH}\text{-CO}_3$ 是在 LDH 合成过程中很容易产生的杂质, 通 N_2 的目的就是为了防止该杂质的形成), 使 Tyr/LDH 复合物的 (006) 衍射峰与 $\text{LDH}\text{-CO}_3$

(003) 衍射峰叠加而导致. 其结果一方面导致 $2\theta=11^\circ$ 处有明显的双峰, 另一方面使 $2\theta=11^\circ$ 处的峰强度明显加强. 这与文献[7]的结果一致.

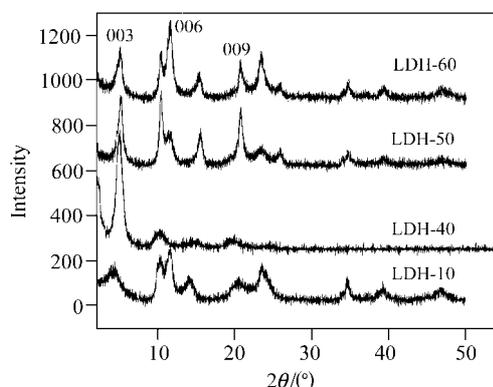


图 1 不同温度下得到的纳米复合材料的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of Tyr/LDH nanohybrids obtained at different temperatures

LDH-10: 10°C ; LDH-40: 40°C ; LDH-50: 50°C ; LDH-60: 60°C

表 1 纳米复合材料的典型特征数据

Table 1 Characteristic data of the nanohybrid materials

Sample	Interlayer distance/ nm	Effective diameter/ nm	$S_{\text{BET}}^a/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{langmuir}}^b/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
LDH-10	2.01	216	59.2	55.3
LDH-40	1.76	189	37.9	36.6
LDH-50	1.73	221	20.9	37.7
LDH-60	1.71	226	16.9	24.5

^a BET 法测定的比表面积. ^b langmuir 原理测定的比表面积.

样品 LDH-40 的衍射峰明显不同于其他三个样品, 一方面没有 $\text{LDH}\text{-CO}_3$ 的杂质峰, 另一方面各衍射峰的峰强度很强, 这说明生成的 Tyr/LDH 复合物结晶度非常好. 这可能是由于该条件适合 Tyr/LDH 复合物的生成和生长, 从而抑制了 $\text{LDH}\text{-CO}_3$ 的形成.

由表 1 可知, 随着温度的升高, 纳米复合材料的层间距逐渐降低, 这是由于温敏性的酪氨酸分子在高温下容易分解; 同时温度升高, 生物分子的分子运动剧烈, 进入层间的分子也容易脱层而出, 所以造成高温下层间酪氨酸的数量减少, 使层间距降低. 假设 LDH 层的厚度为 0.48 nm ^[2], 则随着温度的升高, 复合物的层间空隙分别从 1.53 nm 降低至 1.28 , 1.25 和 1.23 nm ; 去质子化的 Tyr 分子的尺寸为 $0.96 \text{ nm} \times 0.32 \text{ nm}$ ^[8]. 因此, 我们可以得到不同温度下 Tyr/LDH 复合物的空间排列示意图, 见图 2. 根据 Steven 等^[8]对氨基酸/ZnAl-LDH 纳米复合材料的模拟结果可知: 当复合材料的层间距小于 1.80 nm 时, 氨基酸在 LDH 层间呈单分子排列; 当复合材料的层间距大于 1.80 nm 时, 层间的生物分子呈双分子排

列, Tyr 分子长链与 LDH 的氢氧化物层保持一定的角度排列^[8], 如图 2 所示。



图 2 不同温度下氨基酸分子进入 LDH 层间形成纳米复合材料的示意图

Figure 2 Intercalation of amino acids into the LDH layers to form the Tyr/LDH nanohybrids under different temperatures

2.2 多孔性研究

所有样品的 N_2 吸附-脱附等温线见图 3, 根据 IUPAC 的分类, 所得样品都呈现典型的第 II 类型等温线, 这说明样品表面分布着大孔径的微孔或介孔, 这些孔对吸附剂可以进行自由的单层-多层吸附^[9]. 所有样品的滞后环都是典型的 H3 型滞后环, 该类型的滞后环是由于层状粒子聚集从而在表面形成狭长的孔状结构而导致的。

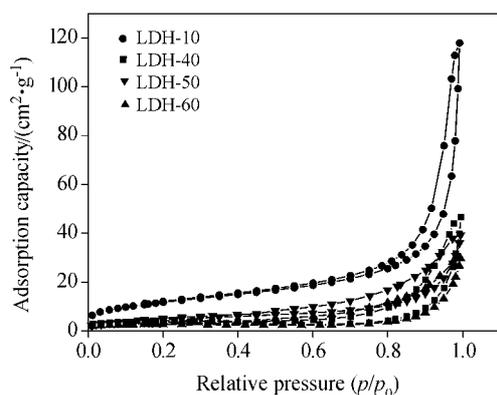


图 3 纳米复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线

Figure 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Tyr/LDH nanohybrids

LDH-10: 10 °C; LDH-40: 40 °C; LDH-50: 50 °C; LDH-60: 60 °C

一般而言, 具有类水滑石结构的层状氢氧化物通常不具备微孔结构, 因为通常情况下层状氢氧化物的夹层空间不足以使 N_2 分子通过。然而, 当 LDH 的层间插入了大体积的功能分子或阴离子后, LDH 的夹层空间扩

展, 从而使 LDH 的层间能够吸附 N_2 分子或其它的吸附质分子, 这时的 LDH 变成了典型的微孔或介孔材料^[10]。

样品的比表面数值见表 1, 从表 1 可以看出, 比表面的数值随着温度的增加而降低。

2.3 热稳定性和形貌研究

众所周知, LDH 层间插入功能材料会引起比面积的增大, 但插入功能材料量的不同将导致增大程度如何变化还没有人研究过。合成温度的变化应会造成温敏性氨基酸分子在层间分布数量的变化, 这种变化规律可以通过热失重研究得到。

Tyr/LDH 纳米复合材料的热失重行为见图 4, 其热失重过程大体可分为三个阶段, 第一阶段从室温持续到 170 °C, 包括层间吸附和插层水分子的去除, 这一阶段的热失重值大约为 8%; 第二阶段包括了 LDH 氢氧化物的去羟基化, 该失重行为从 250 °C 开始; 以及层间生物分子的分解行为, 该过程从 200 持续到 300 °C; 第三阶段是层间氨基酸分子的燃烧过程, 从 200 °C 持续到 500 °C^[11]。假设去羟基化的失重是一定的(与阶段二的其它热失重行为比起来, 去羟基化的影响很小), 则过程二和三的热失重数值可以代表层间插入的生物分子量的多少。从样品 LDH-10→LDH-60, 其值分别为 37.59%, 31.39%, 24.74%, 18.56%, 这说明随着温度的升高, 进入层间生物分子的数量逐渐减少, 从而引起了其他物化性能的改变。

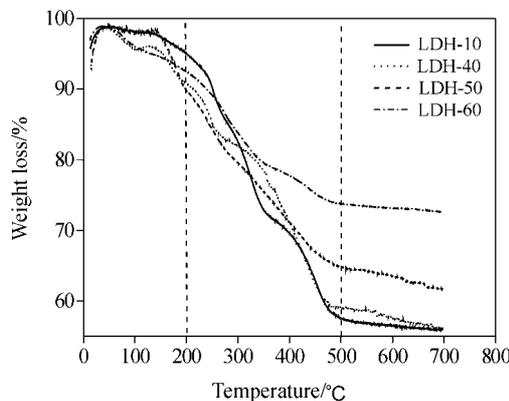


图 4 不同温度下得到纳米复合材料的热失重曲线

Figure 4 TG curves of various Tyr/LDH precipitations prepared under different temperatures

LDH-10: 10 °C; LDH-40: 40 °C; LDH-50: 50 °C; LDH-60: 60 °C

不同 Tyr/LDH 纳米复合材料的透射电镜见图 5, 10 °C 时得到的样品呈圆球形, 随着温度的升高, 相应的 Tyr/LDH 纳米复合材料从规则的三角形(样品 LDH-40)最终变为无定形(样品 LDH-50 和 LDH-60)。

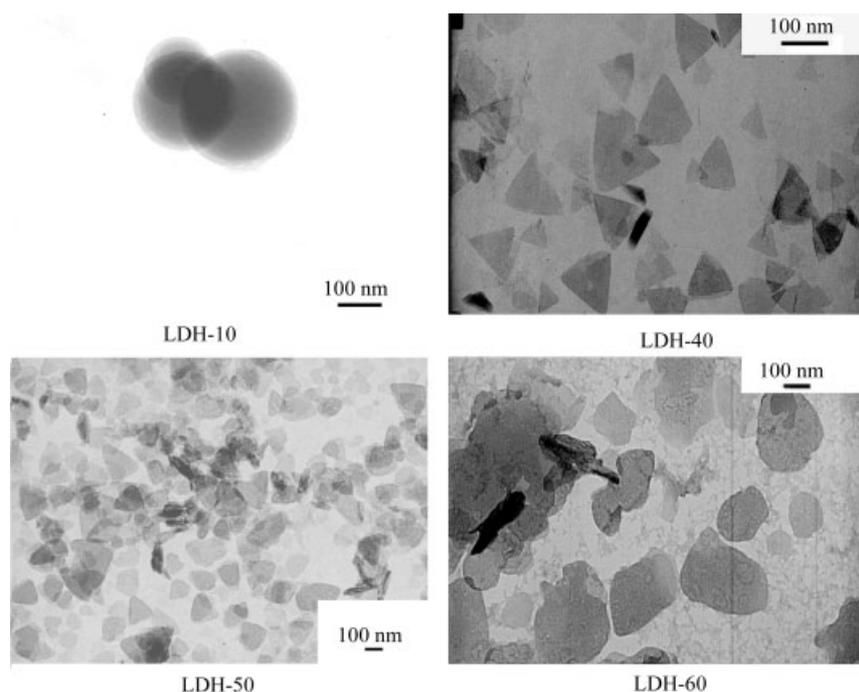


图5 不同温度下纳米复合材料的TEM图

Figure 5 TEM photographs for Tyr/LDH nanohybrids obtained under different temperatures
LDH-10: 10 °C; LDH-40: 40 °C; LDH-50: 50 °C; LDH-60: 60 °C

3 结论

通过共沉淀法合成了Tyr/LDH纳米复合材料,详细研究了合成温度对纳米复合物结构的影响. 研究结果表明温度变化引起的层间氨基酸的数量是影响纳米复合物性质变化的根本原因. 随着温度的升高,进入层间生物分子的数量逐渐减少,从而引起了其它物化性能的改变. 当LDH层间的氨基酸数量较多时,生物分子呈双分子排列;当层间氨基酸的量较少时,生物分子呈单分子排列. 酪氨酸进入LDH层间将会导致复合物比表面积的增加,氨基酸进入层间的数量越多,比表面积增加的幅度越大;层间生物分子数量的变化同时将导致复合物形状的变化,随着层间生物分子数量的减少,复合物由球形变为无定型,这是因为球形粒子较之其它形状的粒子而言,其层间能容纳更多的生物分子.

References

- Li, S. P.; Xu, J. J.; Chen, H. Y. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2090.
- Li, S. P.; Xu, J. J.; Zhao, G.; Chen, H. Y. *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 1343.
- Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Jeong, Y. J.; Park, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4042.
- Fudala, Á.; Pólinkó, I.; Kiriesi, I. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4653.
- Fudala, Á.; Pólinkó, I.; Hrivnák, B.; Kiriesi, I. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *56*, 317.
- Guo, X. H.; Li, S. P.; Hou, W. G.; Hu, J. F. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2003**, *19*, 211.
- Nakayama, H.; Wada, N.; Tshakko, M. *Int. J. Pharm.* **2004**, *269*, 469.
- Steven, P.; Cristina, T. D.; Coveney, P. V. *Langmuir* **2002**, *18*, 1933.
- Occelli, M. L.; Olivier, J. P.; Auroux, A.; Kalwei, M.; Eckert, H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4231.
- Arco, M. D.; Carriazo, S.; Gutiérrez, M. C.; Rives, V. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 375.
- Vaysse, C. L.; Gueriou-Demourgues, G.; Delmas, C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6905.

(A0603063 SONG, J. P.)