

温度对嵌段多肽控制合成 SiO₂ 的影响

刘玉萍¹, 佟欣², 沈铸睿², 周慧静¹, 陈铁红²

(1. 南开大学化学学院分析研究中心; 2. 南开大学化学学院材料化学系, 天津 300071)

摘要: 利用2个链段都含有苯环的嵌段共聚多肽Phe₂₀-b-PBLG₅₀为模板, 以苄氨为催化剂, 以苯胺基甲基三乙氧基硅烷为媒介, 借助于 π - π 相互作用, 考察了不同反应静置温度条件下二氧化硅的控制合成。在室温条件下, 合成了封闭式的复合空泡结构纳米孔二氧化硅, 是多肽在溶液中形成的自组装形态通过二氧化硅转录并固定; 在低温5 °C条件下, 合成了高度聚集的微孔二氧化硅纳米棒, 是低温多肽链刚性增加而在溶液中缓慢自发形成的 α -螺旋结构的聚集体的转录; 在50 °C条件下则得到了微孔的二氧化硅球, 球形归结为较高温下, 多肽链柔性增加而使得链与链之间互相缠绕、卷曲, 聚集形成球状自组装结构。提出了一个利用嵌段共聚多肽的分子链构象及其自组装形态随温度变化的敏感性来调控纳米材料内部结构的新方法。

关键词: 材料化学; 嵌段多肽; 二氧化硅; 温度; π - π 相互作用

中图分类号: 0648

文献标识码: A

文章编号: 1673-7180(2009)06-0395-5

Influence of temperature on the synthesis of block copolypeptide templated silica

Liu Yuping¹, Tong Xin², Shen Zhurui², Zhou Huijing¹, Chen Tiehong²

(1. *Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*

2. *Department of Materials Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: By using synthetic block copolypeptide Phe₂₀-b-PBLG₅₀ with the phenyl groups in both segments as a template, anilino-methyl triethoxy silane (AMTS) as an intermedium and benzyl ammine as catalyst, nanoporous silica with novel structure was synthesized at different aged temperature with the aid of π - π interaction. Under ambient condition, silica with unusual interior composite cells was obtained, which was the immobilization and transcription of self-assembly complex vesicles from block copolypeptide; Microporous silica rods were fabricated at 5 °C, which may result from the rod-like α -helical aggregates of polypeptide; Microporous silica spheres were observed at 50 °C, which was ascribed to the spherical self-organized structure curled from flexible chains of polypeptide at higher temperature. A new avenue to control nanoporous silica materials with novel interior structures according to the temperature-sensitivity of conformation and self-assembly of copolypeptide scaffolds was proposed.

Key words: material chemistry; block copolypeptide; silica; temperature; π - π interaction

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金新教师基金(20070055100)

作者简介: 刘玉萍(1976-), 女, 副教授, liuypnk@nankai.edu.cn

0 引言

从天然的硅藻、海绵中提取出的硅蛋白,可以在中性 pH 值的硅酸溶液中诱导二氧化硅的沉积^[1-2]。受此启发,研究工作者开始致力于用聚肽(有类似于蛋白质的二级结构)控制合成新颖形貌及其结构的二氧化硅,这有助于对自然界硅生物矿化机理的更深入理解。

大多数关于聚肽在无机材料合成中的研究集中于单聚肽。Shantz 等^[3]利用聚赖氨酸的 α -螺旋和 β -折叠构象分别合成了介孔和大孔二氧化硅。Tomczak 等^[4]报道了聚赖氨酸的分子量对所沉积出来的二氧化硅的形貌有影响。以大分子量的聚赖氨酸为模板控制合成了六角形片状介孔二氧化硅,这一形貌可能归因于聚赖氨酸的 α -螺旋结构。Patwardhan 等^[5]也利用聚赖氨酸大分子骨架的构象和组装为模板得到了类似的结果。

Stucky 小组^[6]则首次以人工合成的含水溶性和非水溶性链段的嵌段多肽为模板合成了条形和球形的二氧化硅。这种方法是在自然界的矿化过程相接近的温和条件下形成二氧化硅特定的结构,寓示了人工合成的双亲多肽对新结构、新形貌的材料合成和生物矿化机理研究的重要意义^[7-9]。Shantz 等^[10]也利用嵌段共聚多肽在水溶液中以囊泡为模板合成了纳米二氧化硅和溴化银球,把嵌段多肽自组装的信息转录到二氧化硅中来。

本文在以往室温条件下的研究工作基础上^[11],以苄氨作为催化剂,苯胺基甲基三乙氧基硅烷作为硅烷偶联剂,在有机溶剂 N,N-二甲基甲酰胺和苯甲醇的存在下,借助于硅烷偶联剂的苯环与多肽链段上的苯环之间的 π - π 相互作用,考察不同温度条件对于双嵌段共聚多肽聚(L-苯丙氨酸)-b-聚(γ -谷氨酸苄酯)为模板调控合成二氧化硅的影响。

1 试剂与表征

实验所需的试剂,如正硅酸乙酯(TEOS, 98%),苯胺基甲基三乙氧基硅烷(AMTS),苄胺,无水甲醇,苯甲醇, N,N-二甲基甲酰胺等从试剂公司订购。双嵌段共聚多肽(Phe₂₀-b-PBLG₅₀)实验室自制。

在 HITACHI S-3500N 型扫描电镜上观测样品的微观形貌和颗粒大小;采用 Philips TECNAI-10 型透射电镜对合成的样品进行 TEM 表征;使用 Rigaku D/max-2500 型粉末 X-射线衍射仪对样品进行 X-射线衍射分析;样品的氮气吸附测试在 Quantachrome NOVA 2000e 氮气吸附测试仪器上完成。

2 合成方法

2.1 双嵌段共聚多肽(Phe₂₀-PBLG₅₀)的合成

文献[12]的方法,以 L-苯丙氨酸、 γ -谷氨酸苄酯和三光气为原料,分别合成出 L-苯丙氨酸 N-羧酸酐(NCA)单体和 γ -谷氨酸苄酯-NCA 单体。然后以三乙胺为引发剂,采用溶液聚合的方法合成多肽 Phe₂₀-b-PBLG₅₀。

2.2 双嵌段多肽调控二氧化硅的合成

在 40 mL Phe₂₀-b-PBLG₅₀的二甲基甲酰胺(DMF)溶液(浓度为 2.5 mg/mL)中,加入 120 mL 苯甲醇,将所得溶液在 80 °C 持续加热 20 min 后,分别加入 5 mL 氨苯基甲基三乙氧基硅烷(AMTS)、3 mL 苄胺(作为硅氧烷水解催化剂)、3 mL 水和 5 mL 正硅酸乙酯。混合溶液继续在 80 °C 搅拌加热 10 min 后,冷却,室温静置 15 d。反应结束后在所得的凝胶态产物中加入大量甲醇和去离子水反复洗涤过滤,在 60 °C 干燥 24 h,得到白色产品。为了考察静置温度对合成的影响,本实验中选择不同的静置温度(5 °C, 室温, 50 °C)作为对比。

取出以上所制备产品的一部分,在 550 °C 焙烧 6 h,以除去有机物和两嵌段共聚多肽。

3 结果与讨论

温度对二氧化硅溶胶-凝胶体系、嵌段共聚多肽的分子构象以及自组装行为有重要的影响。在室温条件下,利用 Phe₂₀-b-PBLG₅₀ 为模板合成了封闭式的、壁较薄、大小约在 3~10 nm 之间的复合空泡结构纳米孔二氧化硅,是多肽在溶液中形成的自组装形态通过二氧化硅转录并固定^[11]。本文将讨论在 50 °C 和低温 5 °C 静置反应条件下对以嵌段共聚多肽 Phe₂₀-b-PBLG₅₀ 为模板调控二氧化硅合成体系的影响。

从 50 °C 和低温 5 °C 条件下合成的样品经焙烧后的 XRD 图谱(见图 1)可以看到,在广角 $2\theta=15^\circ\sim 30^\circ$ 之间都有一个宽峰,说明产物均为无定形二氧化硅;在小角处均出现了 d 值分别为 2.6 nm 和 2.8 nm 的宽衍射峰,表明在 50 °C 和 5 °C 条件下合成的样品均具有一定的短程介观有序结构。

与室温下合成的样品的 XRD 图谱^[11](d 值为 2.7 nm) 进行比较,可以发现三者在衍射峰位置、峰形以及 d 值上没有明显差别。由此可以认为,在本体系中反应温度对于材料纳米尺度上的介观结构没有明显的影响。

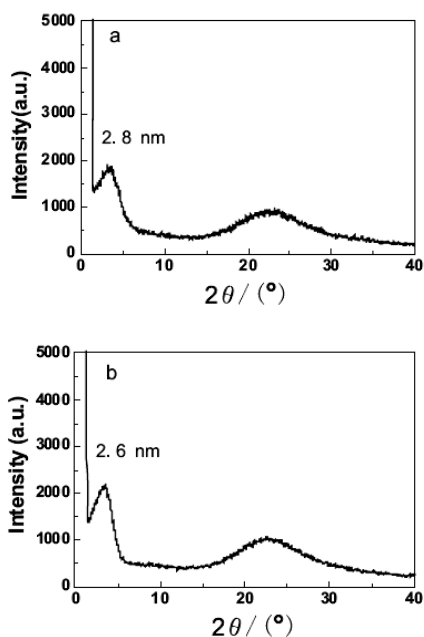


图1 经焙烧后二氧化硅样品的XRD图 (a) 5 °C; (b) 50 °C
Fig. 1 XRD patterns of calcined silica samples (a) 5 °C; (b) 50 °C

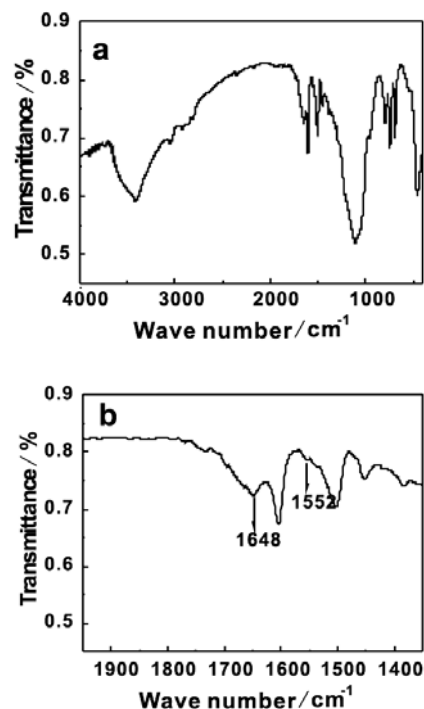


图3 50 °C条件下合成的未焙烧样品的红外光谱图
(a)在波数4 000~400 cm⁻¹之间的全图;
(b)在波数1 950~1 350 cm⁻¹的放大图

Fig. 3 IR spectra of uncalcined sample obtained at 50 °C
(a) full spectrum; (b) expanded plot in the range from 1 950 to 1 350 cm⁻¹

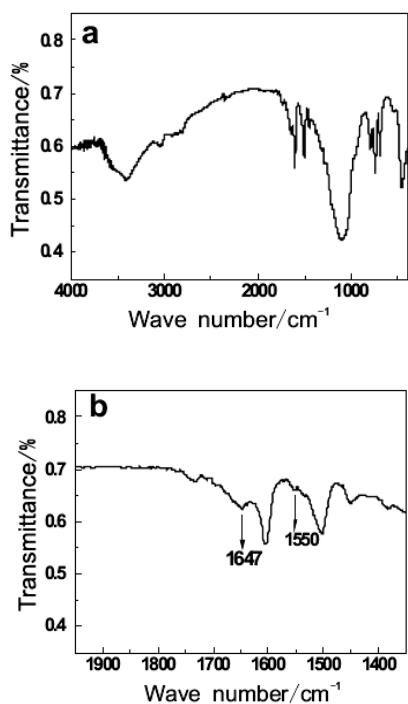


图2 5 °C条件下合成的未焙烧样品的红外光谱图
(a)在波数4 000~400 cm⁻¹之间的全图;
(b)在波数1 950~1 350 cm⁻¹的放大图

Fig. 2 IR spectra of uncalcined sample obtained at 5 °C
(a) full spectrum; (b) expanded plot in the range from 1 950 to 1 350 cm⁻¹

从5 °C和50 °C条件下合成的未焙烧过的样品的红外谱图分析发现,5 °C条件下合成的样品在波数为1 647 cm⁻¹和1 550 cm⁻¹两处(见图2)存在酰胺I键和酰胺II键的特征吸收峰,而50 °C条件下合成的样品在波数为1 648 cm⁻¹和1 552 cm⁻¹两处(见图3)也存在酰胺I键和酰胺II键的特征吸收峰。在室温条件下合成样品的红外谱图中,也在波数为1 648 cm⁻¹和1 542 cm⁻¹两处观察到了酰胺I键和酰胺II键的特征吸收峰。这表明,在室温50 °C和5 °C条件下合成的样品均为双嵌段多肽与二氧化硅形成的杂化体材料,且双嵌段多肽在3个产品之中的主要构象^[13-14]仍以 α -螺旋二级结构为主。这也显示了在本实验的温度变化条件下,双嵌段多肽在样品中存在的构象未发生明显的变化。对50 °C和5 °C条件下合成的样品进行SEM观察(见图4)可以看到,在低温5 °C条件下,合成的材料为蓬松的絮状物;在50 °C条件下合成的样品则为细小的颗粒;而先前室温条件下得到的材料呈不规则的块状^[11]。这表明温度对合成材料的形貌有一定的影响。

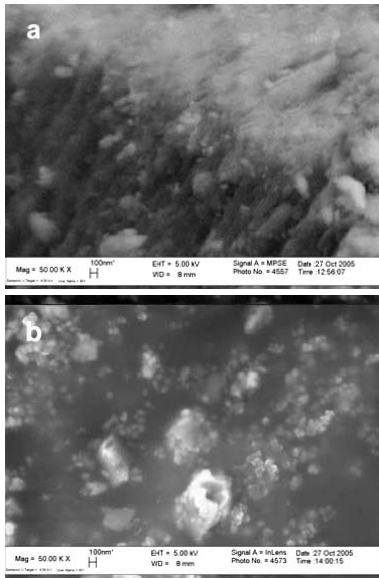


图4 经焙烧后二氧化硅样品的SEM图 (a) 5 °C; (b) 50 °C

Fig. 4 SEM images of calcined silica samples (a) 5 °C; (b) 50 °C

为了进一步研究所合成样品的微观结构,对不同温度条件下合成的样品做了透射电镜表征(见图5)。从TEM图片可以观察到,在不同的温度条件下所合成的样品具有不同的内部形态。与室温条件合成的具有纺锤形和条形的复合空泡结构^[11]相比,在5 °C条件下合成的样品内部具有很多长约为20~40 nm,宽约为5~10 nm的高度聚集的纳米棒(见图5(a)和(b))。这是目前以聚肽为模板控制合成无机材料的研究中还没有报道的。这一内部结构的形成可能归因于在较低温度5 °C条件下多肽链的刚性增加,在溶剂中的溶解度下降而缓慢自组装形成 α -螺旋结构的聚集体(rod-like)。在这个缓慢聚集过程中,在硅烷偶联剂的媒介作用下,二氧化硅先驱体在这种棒状聚集体结构上成核生长,因而所合成样品的内部结构体现为纳米棒。在50 °C条件下,所合成的样品的内部形态为直径为100~250 nm的小球(见图5(c)和(d)),球的大小不一。这是因为当温度升高到50 °C以后,多肽链的柔性增加,链与链之间的运动加强,互相缠绕卷曲,最后聚集组装成球状结构。在多肽进行自组装的过程中,由于硅烷偶联剂的媒介作用,二氧化硅先驱体与多肽协同作用,形成了球状胶粒,该胶粒继续生长形成纳米球。而室温条件下制备的样品在TEM下可以观察到很有趣的由纳米空泡结构组成的纺锤形纳米棒^[11]。这与过去大量文献所报道的多肽自组装形态对温度的敏感性是相符的。这一研究结果也表明,在多肽仿生合成体系中,调节温度是获得有趣纳米结构的有效手段。

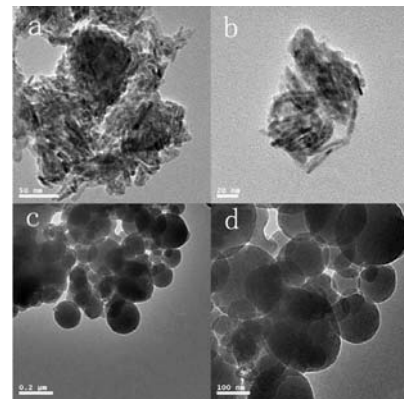


图5 经焙烧后二氧化硅样品的TEM图

(a)(b) 5 °C; (c)(d) 50 °C

Fig. 5 TEM images of calcined silica samples

(a)(b) 5 °C; (c)(d) 50 °C

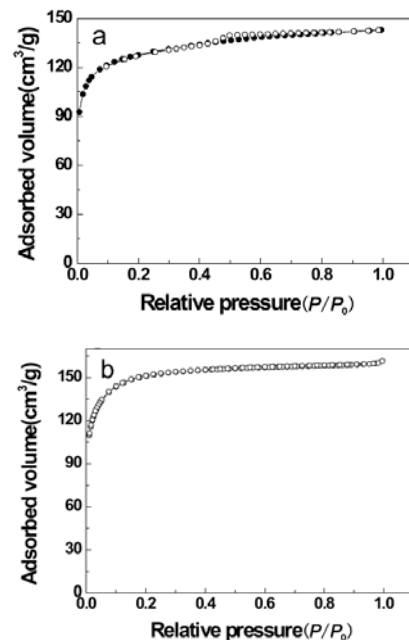


图6 经焙烧后二氧化硅样品的氮气吸附-脱附图

(a) 5 °C; (b) 50 °C

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherm of calcined silica samples (a) 5 °C; (b) 50 °C

为了研究上述合成的纳米棒和纳米微球的孔道性质,对50 °C和5 °C条件下合成的样品进行氮气吸附脱附测试。从所得到的氮气吸脱附等温曲线(见图6)来看,二者均为典型的I型曲线,表明二者主体为微孔材料。结合下面不同温度条件下合成材料的吸附数据表格(见表1)及其在5 °C条件下合成材料的TEM图片(图5(a)和(b)),我们认为5 °C条件下合成的样品的小的滞后

环是由高度聚集的纳米棒堆积而造成的。从不同温度条件下合成的材料的吸附-脱附数据表(见表1),我们也

可以看出,在本实验体系中温度对于所合成材料的孔的基本结构并没有太大的影响。

表1 不同温度条件下合成样品经焙烧后的吸附-脱附数据表

Table 1 Adsorption-desorption data for calcined samples obtained at different temperature

Samples	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})^{\text{a}}$	$V_{\text{pore}} / (\text{cm}^3/\text{g})^{\text{b}}$	$S_{\text{micro}} / (\text{m}^2/\text{g})^{\text{c}}$	$V_{\text{micro}} / (\text{cm}^3/\text{g})^{\text{d}}$
L(RT)	505	0.25	455	0.22
L(50)	494	0.25	423	0.20
L(5)	440	0.24	331	0.16

注: ^a S_{BET} 比表面积; ^b 在 $P/P_0=0.989$ 时氮气吸附总孔体积;

^{c,d} 通过 t-plot 分析得到的微孔比表面积和微孔体积。

^a S_{BET} surface area. ^bNitrogen total pore volume at $P/P_0=0.989$.

^{c,d} microporous surface area and micropore volume determined by the t-plot analysis

基于以上的研究结果,虽然温度对体系在纳米尺度上的短程有序观结构的影响并不大,但是对所合成的纳米材料的形态有很大的影响。这一效应主要基于随着温度的变化,聚肽的分子链构象发生转变,从而导致嵌段共聚多肽自组装结构发生变化。

4 结论

综上所述,利用2个链段都含有苯环的嵌段共聚多肽 Phe₂₀-b-PBLG₅₀ 为模板,以含苯环的苄胺作为催化剂,含苯环的硅烷偶联剂为媒介,借助于 π - π 相互作用,考察了不同反应静置温度条件下对二氧化硅的控制合成。在室温条件下,合成了封闭式的、壁较薄、大小约在 3~10 nm 之间的复合空泡结构纳米孔二氧化硅;在低温 5 °C 条件下,合成出了长约为 20~40 nm、宽约为 5~10 nm 的高度聚集的微孔二氧化硅纳米棒;在 50 °C 条件下则得到了微孔的二氧化硅球。提出了一个利用嵌段共聚多肽的分子链构象及其自组装形态随温度变化的敏感特性来调控纳米材料内部结构的新方法。

致谢:本工作为高等学校博士学科点专项科研基金新教师基金(20070055100)和南开大学新教师科研启动基金资助项目,特此致谢。

[参考文献](References)

[1] Pohnert G. Biom mineralization in diatoms mediated through peptide- and polyamine-assisted condensation of silica [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(17): 3167-3169.
 [2] Kroger N, Lorenz S, Brunner E, et al. Self-assembly of highly phosphorylated silaffins and their function in biosilica morphogenesis [J]. *Science*, 1999, 298 (5593): 584-586.
 [3] Hawkins K M, Wang S S, Ford D M, et al. Poly-L-Lysine Templated

silicas: using polypeptide secondary structure to control oxide pore architectures [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(29): 9112-9119.
 [4] Tomczak M M, Glawe D D, Deming T J, et al. Polypeptide-templated synthesis of hexagonal silica platelets [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12577-12582.
 [5] Patwardhan S V, Maheshwari R, Mukherjee N, et al. Conformation and assembly of polypeptide scaffolds in templating the synthesis of silica: An example of a polylysine macromolecular "switch" [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(2):491-497.
 [6] Cha J N, Stucky G D, Morse D E, et al. Biomimetic synthesis of ordered silica structures mediated by block copolypeptides [J]. *Nature*, 2000, 403 (20): 289-292.
 [7] Hartgerink J D, Beniash E, Stupp S. Peptide-amphiphile nanofibers: A versatile scaffold for the preparation of self-assembling materials [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(8): 5133-5138.
 [8] Hartgerink J D, Beniash E, Stupp S. Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers [J]. *Science*, 2001, 294(5547): 1684-1688.
 [9] Mann S. The chemistry of form [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(19): 3393-3406.
 [10] Jan J S, Lee S, Carr C S, et al. Biomimetic synthesis of inorganic nanospheres [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(17): 4310-4317.
 [11] Liu Y P, Zhou H J, Shen Z R, et al. Synthesis of nanoporous silica with interior composite cells with synthetic block copolypeptide as template [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(4):493-497.
 [12] Li L Y, Sun P C, Yao Y, et al. Synthesis of amphiphilic diblock copolymer poly(L-alanine)-b-poly(hydroxyethylglutamine) and its self-assembly in water [J]. *Chem J Chinese Universities (in Chinese)*, 2005, 26(8): 1548-1551.
 [13] Müller M, Kessler B, Lunkwitz K. Induced orientation of α -helical polypeptides in polyelectrolyte multilayers [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(32): 8189-8197.
 [14] Müller M. Orientation of α -helical poly (L-lysine) in consecutively adsorbed polyelectrolyte multilayers on texturized silicon substrates [J]. *Biomacromolecules*, 2001, 2(1): 262-269.