

半胱氨酸基硫醇配体分子侧链结构对其 Ag(I)配位聚合物的影响

吴思娴, 陶丹丹, 原媛, 严小胜, 黎朝, 江云宝*

(厦门大学化学化工学院, 谱学分析与仪器教育部重点实验室, 能源材料化学协同创新中心,
福建 厦门 361005)

摘要: 设计合成了硫醇类配体 N-乙酰-L-半胱氨酸基苯胺(L-1)、N-乙酰-L-半胱氨酸基苯酚酯(L-2)和 N-乙酰-L-半胱氨酸基乙酯(L-3)。采用紫外-可见光谱、荧光光谱、圆二色(CD)光谱、动态光散射(DLS)和扫描电子显微镜(SEM)等方法研究了乙醇中 L-1~L-3 与 Ag⁺配位后的光谱性质和形貌特征。结果表明, L-1 和 L-3 与 Ag⁺形成了配位聚合物, 观察到与 Ag(I)-Ag(I)相互作用相关的吸收和荧光光谱信号, 但这两个体系的光谱并不相同; 而 L-2 则与 Ag⁺形成了配位寡聚物, 对应的吸收和荧光光谱信号均较弱、峰波长较短。Ag(I)-L-1 和 Ag(I)-L-3 配位聚合物体系中还观察到对应的吸收的 CD 信号, 意味着手性氨基酸残基的分子手性已传递至超分子聚合物 Ag(I)-Ag(I)相互作用相关的生色团上, 这归因于配体侧链间的相互作用; 而 Ag(I)-L-2 配位聚合物体系则无 CD 信号。据此推测, Ag(I)-L-1 和 Ag(I)-L-3 配位聚合物中配体侧链间的作用可能是氢键作用, 且二者的作用模式并不相同。

关键词: 配位聚合物; 硫醇配体; Ag(I)-Ag(I)相互作用; 氢键; 荧光

中图分类号: O 657.39

文献标志码: A

金属-金属相互作用^[1]近年备受关注, 由此非共价弱相互作用维系的超分子金属配位聚合物具有丰富的光物理和光化学性质。金属配位聚合物构建单元包括金属离子和有机配体, 通过调控组分间的相互作用, 特别是利用金属-金属相互作用与其他非共价作用如静电作用、配位、 π - π 堆积和氢键等的协同, 可构建具有特殊性能的金属配位聚合物, 用于发展化学传感系统、存储特定的小分子和催化反应等^[2]。江云宝教授课题组前期利用 Ag⁺与半胱氨酸(cysteine, Cys)原位形成由 Ag(I)-Ag(I)相互作用支撑的 Ag(I)-Cys 配位聚合物体系, 在紫外-可见和圆二色(CD)光谱中观察到伴随着 Ag(I)-Ag(I)相互作用的自配体到金属离子的电荷转移跃迁^[3](LMMCT)的特征信号, 可用于高灵敏的 Cys 传感^[4]。之后, 以功能性酰基修饰 Cys 获得 N-萘乙酰基-和 N-(对硼酸基苯甲酰)半胱氨酸酯的硫醇类配体(SR), 拓展相应的 Ag(I)-SR 配位聚合物在离子传感和糖的手性传感等的应用^[5-7]。

我们在 Ag(I)-SR 配位聚合物体系中发现半胱氨酸基配体分子间的静电作用和 π - π 堆积等非共价弱相互作用协同 Ag(I)-Ag(I)相互作用维系着金属配位聚合物。氢键作为一种非共价弱相互作用, 因其高度方向性在超分子化学中也有广泛应用。如, D'Souza 等^[8]利用锌卟啉与

收稿日期: 2019-07-22 录用日期: 2019-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(21820102006, 91856118, 21435003, 21521004)

*通信作者: ybjjiang@xmu.edu.cn

吡啶的配位作用协同分子间氢键作用,实现了锌卟啉与 C₆₀ 间的电子转移。Mo 等^[9]合成了 5 种发光的 Zn²⁺配位聚合物,发现侧链间的氢键作用和苯环或吡啶环之间的 π - π 堆积作用是维系配合物的晶体结构和超分子复合物拓扑结构的关键因素。因此,我们期望继续考察 Ag(I)-SR 配位聚合物中配体侧链间的氢键作用在金属配位聚合物形成过程中的贡献,设计合成了基于 N-乙酰基半胱氨酸结构的苯胺酰胺衍生物 L-1、苯酚酯 L-2 和乙酯 L-3 (图 1),考察其与 Ag⁺配位后的光谱性质和形貌特征,以了解配位聚合物中配体侧链间可能的氢键作用和其对配位聚合物光谱特性的影响。

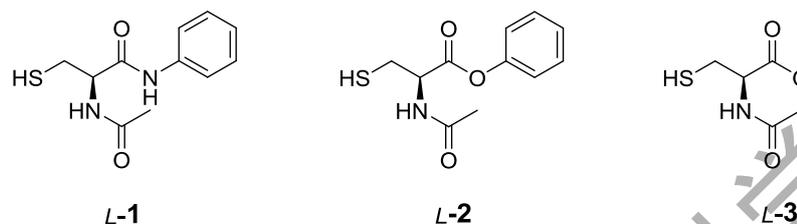


图1半胱氨酸基手性硫醇配体L-1~L-3的分子结构

Fig. 1 Chemical structures of cysteine-based chiral thiol ligands L-1 to L-3

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-乙酰-L-半胱氨酸、苯胺、苯酚、L-半胱氨酸乙酯盐酸盐、醋酸酐、三苯基甲醇 (Ph₃COH)、三氟乙酸 (TFA)、氯甲酸异丁酯(CICOO-iBu)、二环己基碳二亚胺 (DCC)、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 和三乙基硅烷(Et₃SiH) 为萨恩化学技术(上海)有限公司分析纯试剂;三乙胺(TEA)、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷 (DCM)、甲醇 (MeOH)、石油醚(PE)、乙酸乙酯、氢氧化钠、浓盐酸、氯化钠、无水硫酸钠、硝酸银 (AgNO₃) 均为国药集团上海试剂公司试剂 (未特别指明者均为分析纯);氘代试剂为美国 CIL 公司产品;光谱测试所用乙醇(EtOH)和甲醇(MeOH)为阿拉丁公司光谱纯试剂。

Bruker AVANCE III500MHz NMR 和 Bruker AVANCE III600MHz NMR 核磁共振波谱仪; Bruker En Apex ultra7.0 FT-MS 高分辨质谱仪;岛津 UV-2700 紫外-可见吸收光谱仪;Horiba fluorolog-3 荧光光谱仪;Jasco J-1500 旋光光谱仪;马尔文纳米粒度及电位分析仪;Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 化合物的合成与鉴定

L-1~L-3 的合成路线示如图 2 所示。

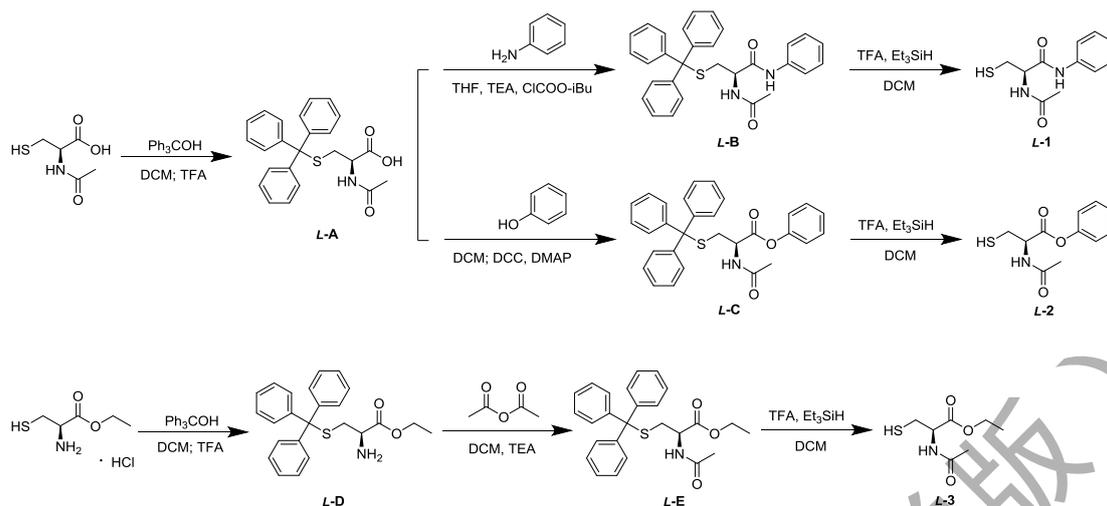


图2 L-1~L-3的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of L-1 to L-3

称取 1.63 g (10.0 mmol) N-乙酰基-L-半胱氨酸与 2.60 g(10.0 mmol) Ph_3COH 于 20 mL DCM 中，加入 5 mL TFA，反应液室温下搅拌 3 h 后，减压蒸馏除去溶剂。粗产物经硅胶柱色谱纯化，洗脱剂为 DCM/MeOH(体积比 80:1)，得到 3.22 g 产物 L-A，产率 79.5%。

称取 0.61 g(1.5 mmol) L-A 于 20 mL THF 中，冰水浴条件下加入 0.21 mL TEA, 0.195 mL 氯甲酸异丁酯。反应 1 h 后，加入 0.15 g(1.6 mmol) 苯胺， N_2 保护下常温反应过夜。反应液加水淬灭后加入 30 mL 乙酸乙酯，依次用饱和碳酸氢钠溶液，1% 稀盐酸和饱和氯化钠溶液各洗涤 3 次。有机相经无水硫酸钠干燥后减压蒸馏除去溶剂，粗产物经硅胶柱色谱纯化，洗脱剂为 DCM/MeOH(体积比 250:1)，得到 0.35 g 淡黄色固体产物 L-B，产率为 48.6%。

将上述产物 L-B 溶于 15 mL DCM 中，室温搅拌下依次向其中加入 TFA(2.1 mL)和 Et_3SiH (0.21 mL)，反应 3 h 后，减压蒸馏除去溶剂，粗产物用硅胶柱色谱纯化，洗脱剂为 DCM/MeOH(体积比 100:1)，得到 0.11 g 白色固体产物 L-1，产率为 56.1%。

L-2 和 L-3 合成方法的第一步与第三步和 L-1 的相同，此处仅给出第二步的合成过程。

称取 0.61 g(1.5 mmol)产物 L-A 于 20 mL DCM 中，冰水浴下加入 0.15 g (1.6 mmol)苯酚，0.018 g(0.15 mmol) DMAP, 0.34 g(1.6 mmol) DCC。反应 1 h 后转为常温反应 24 h。反应液过滤除去 DCC 的副产物，减压蒸馏除去溶剂，粗产物用硅胶柱色谱纯化，洗脱剂为 DCM/MeOH(体积比 500:1)，得到 0.288 g 白色固体产物 L-C，产率为 40.0%。

称取 0.55 g(1.4 mmol) 产物 L-D 溶于 20 mL DCM 中，冰水浴搅拌下，加入 0.4 mL(2.8 mmol) TEA, 0.017 2 g(0.14 mmol) DMAP 和 0.17 g(1.7 mmol)醋酸酐，常温反应过夜。反应后减压蒸馏除去溶剂，粗产物用硅胶柱色谱纯化，洗脱剂为 DCM/MeOH(体积比 250:1)，得到 0.47 g 油状产物 L-E，产率为 78.0%。

产物 L-1~L-3 的 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和高分辨质谱 ESI-HRMS 表征结果如下：

L-1 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ = 10.11 (s, 1H), 8.25 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.60 (d, J =

7.6 Hz, 2H), 7.34-7.25 (m, 2H), 7.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.51 (td, $J = 7.8, 6.1$ Hz, 1H), 2.83 (ddd, $J = 13.6, 8.9, 6.0$ Hz, 1H), 2.73 (dt, $J = 13.5, 7.8$ Hz, 1H), 2.35 (dd, $J = 8.7, 8.0$ Hz, 1H), 1.89 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 169.50, 168.86, 138.73, 128.70, 123.50, 119.38, 55.94, 25.95, 22.47$. HRMS (ESI): $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{SNa}]^+m/z = 261.0668$ (计算值), 261.0670 (测定值).

L-2 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 8.53$ (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.47-7.41 (m, 2H), 7.28 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.65 (dt, $J = 12.3, 6.2$ Hz, 1H), 2.99 (ddd, $J = 13.6, 8.4, 5.0$ Hz, 1H), 2.96-2.91 (m, 1H), 2.73 (t, $J = 8.6$ Hz, 1H), 1.93 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) $\delta = 169.69, 169.33, 150.36, 129.58, 126.05, 121.58, 54.80, 25.30, 22.25$. HRMS (ESI): $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{SNa}]^+m/z = 262.0508$ (计算值), 262.0510 (测定值).

L-3 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3CN) $\delta = 6.81$ (s, 1H), 4.60 (dt, $J = 7.6, 5.7$ Hz, 1H), 4.23-4.12 (m, 2H), 2.93~2.85 (m, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.75 (t, $J = 8.8$ Hz, 1H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CD_3CN) $\delta = 171.15, 170.81, 62.27, 55.30, 26.88, 22.78, 14.45$. HRMS (ESI): $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NNaO}_3\text{S}]^+m/z = 214.0514$ (计算值), 214.0506 (测定值).

1.3 测试方法

1.3.1 溶液配制

L-1~L-3储备液: 分别称取0.050 mmol **L-1~L-3**置于10 mL容量瓶中, 以色谱纯乙醇溶解并定容, 配制成浓度为5.0 mmol/L的储备液。

AgNO_3 储备液: 称取0.50 mmol AgNO_3 置于10 mL容量瓶中, 以纯净水溶解并定容, 配制成浓度为50 mmol/L的储备液。

1.3.2 光谱测试方法

固定光谱测试样品总体积为2 mL, 其中分别加入20 μL **L-1~L-3**储备液于乙醇溶剂中 (此时**L-1~L-3**的终浓度为50 $\mu\text{mol/L}$), 继而进行 Ag^+ 滴定实验。光谱实验均在室温(25 $^\circ\text{C}$)下进行。

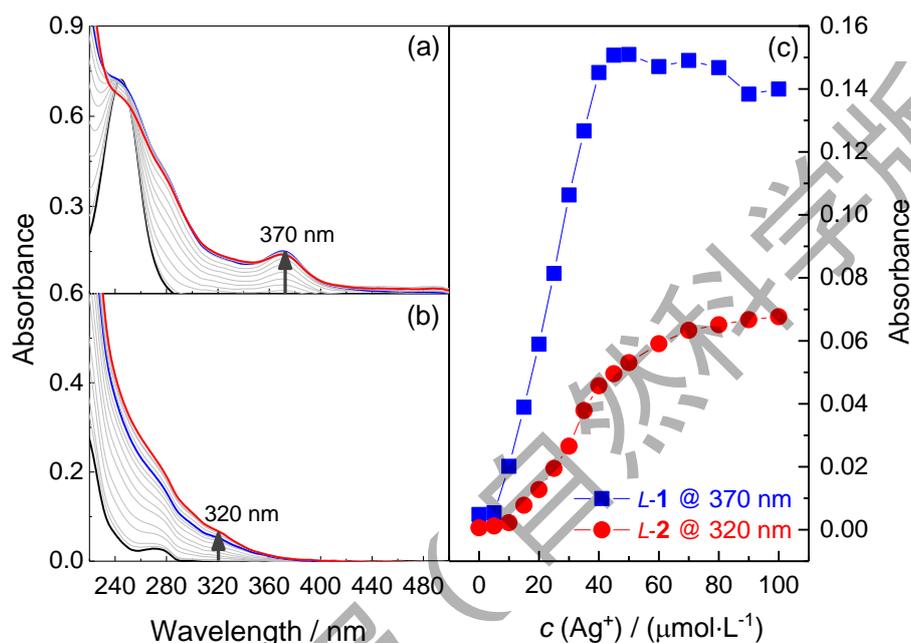
2 结果与讨论

2.1 溶液中 Ag(I)-L-1 体系和 Ag(I)-L-2 体系的光谱研究

在光谱实验中, 随着 Ag^+ 向 SR 溶液中滴加, 快速发生 Ag(I)-S 配位结合, 续而形成由 Ag(I)-Ag(I) 相互作用支撑的具有独特性质的 Ag(I)-SR 超分子金属配位聚合物, 并由特征光谱体现: 紫外-可见光谱上于 350 nm 附近产生明显的受 Ag(I)-Ag(I) 相互作用影响的 LMMCT 跃迁的特征吸收, 吸光度随着 Ag^+ 的加入逐渐增强并于等摩尔比时达到最大值^[4]; 荧光光谱亦可于 400~600 nm 产生源于 LMMCT 态发光^[6]; CD 光谱可于特征吸收峰处观察到相应于 LMMCT 跃迁的特征 CD 信号, 表明配体手性可通过聚合物链传递至与 Ag(I)-Ag(I) 相互作用相关的生色团上^[4-7]。

图 3(a)和(b)分别为乙醇中 **L-1** 和 **L-2** 吸收光谱随 Ag^+ 浓度的变化轨迹, 可见二者存在显著差异。随 Ag^+ 浓度增加, Ag(I)-L-1 体系于 370 nm 处产生受 Ag(I)-Ag(I) 相互作用影响的 LMMCT 跃迁的特征吸收; 而 Ag(I)-L-2 体系则于 320 nm 处出现微弱的吸收峰, 归属为配体

到金属的电荷转移(LMCT)跃迁^[3]。通过峰值吸光度与 Ag^+ 浓度关系曲线(图 3(c))可知, Ag(I)-L-1 体系中 Ag^+ 浓度达到 $50 \mu\text{mol/L}$ 后吸光度趋于稳定; Ag(I)-L-2 体系随 Ag^+ 浓度增加, 存在两段增长速率, 即 Ag^+ 浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 前增长速率快, 而后速率减慢, 因此 $c(\text{Ag}^+) = 50 \mu\text{mol/L}$ 为“拐点”, 据此可推测 Ag^+ 与硫醇配体 $L-1$ 和 $L-2$ 的结合摩尔比为 1:1。吸光度与 Ag^+ 浓度关系曲线均呈“S”-型, 意味着 Ag^+ 与配体 $L-1$ 或 $L-2$ 间的配位作用具有协同性, 推测溶液中实际上形成了以“ Ag(I)-L-1 ”为重复单元的配位聚合物或寡聚物(图 4)^[4-7,10]。



$$c(L-1) = c(L-2) = 50 \mu\text{mol/L}, c(\text{Ag}^+) = 0 \sim 100 \mu\text{mol/L}$$

图 3 乙醇中 $L-1$ (a)和 $L-2$ (b)的吸收光谱随 Ag^+ 浓度的变化轨迹和吸光度与 Ag^+ 浓度的关系曲线(c)

Fig. 3 Absorption spectra of $L-1$ (a) and $L-2$ (b) in ethanol in the presence of Ag^+ of increasing concentration and plots of absorbance versus Ag^+ concentration (c)

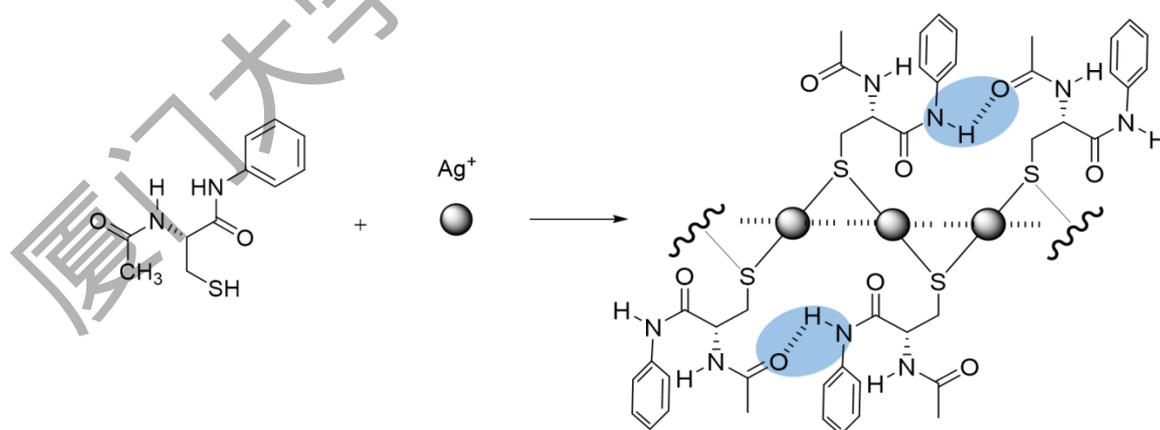
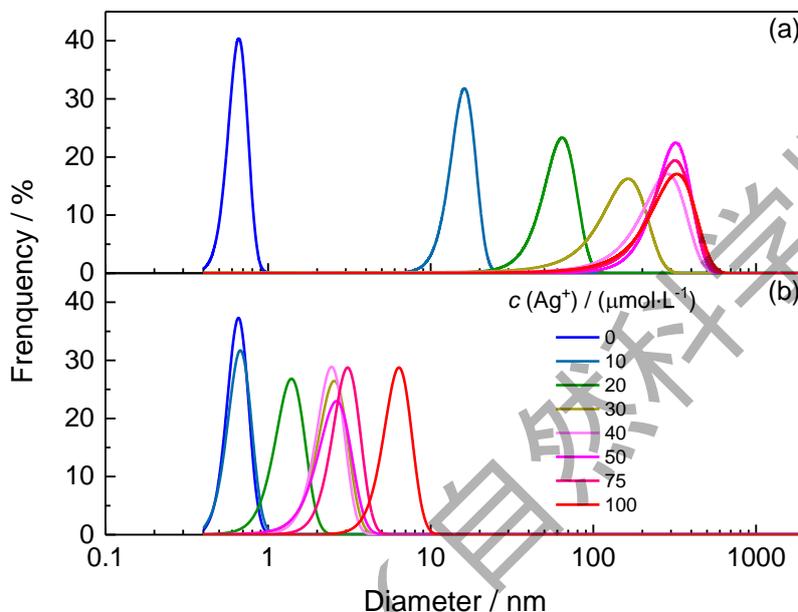


图4 Ag(I)-L-1 配位聚合物结构和配体侧链间氢键作用模型示意图

Fig. 4 A possible inter-ligand hydrogen bonding model in the coordination polymers of Ag(I)-L-1

动态光散射(DLS)实验结果支持了溶液中形成配位聚合物的结论。图 5 表明 *L-1* 乙醇溶液中引入 Ag^+ 后, 形成粒径逐渐增大的新物种, Ag^+ 浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 时粒径达到最大值, 约 320 nm , 体现了超分子聚合物的粒径特征, 即形成了 $[\text{Ag}(\text{I})\text{-}L\text{-}1]_n$ 式配位聚合物; *L-2* 溶液中新物种的粒径随 Ag^+ 浓度的增大程度则较小, 结合其吸收光谱变化特征也较微弱的现象 (图 3), 说明 Ag^+ 与 *L-2* 间形成了较小的超分子寡聚物, 这可能是由于其 $\text{Ag}(\text{I})\text{-Ag}(\text{I})$ 相互作用较弱。

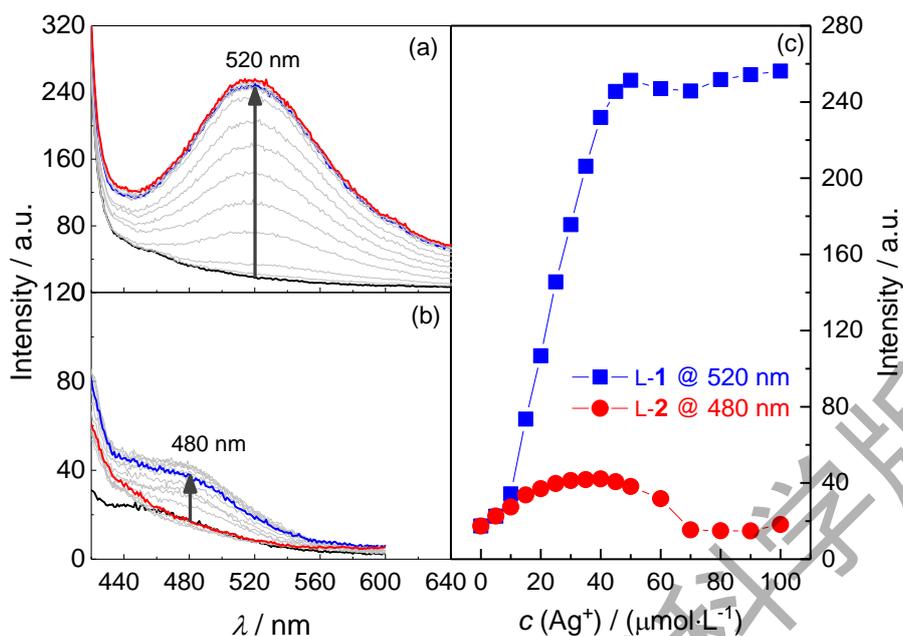


$$c(L-1) = c(L-2) = 50 \mu\text{mol/L}, c(\text{Ag}^+) = 0 \sim 100 \mu\text{mol/L}$$

图 5 *L-1*(a)和 *L-2*(b)乙醇溶液中随 Ag^+ 浓度变化物种的 DLS 数据

Fig. 5 Dynamic light scattering data of *L-1* (a) and *L-2* (b) in ethanol in the presence of Ag^+ of increasing concentration

分别以特征吸收峰 370 nm 和 320 nm 波长光激发, 考察了 Ag^+ 对 *L-1* 和 *L-2* 乙醇溶液荧光光谱的影响 (图 6)。实验发现, 随着 Ag^+ 的加入, 乙醇中 *L-1* 于 520 nm 处发射源于 LMMCT 态发光, Ag^+ 浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 时发光强度达到最大值, 过量的 Ag^+ 并未造成荧光猝灭。 $\text{Ag}(\text{I})\text{-}L\text{-}2$ 体系的发光则较弱, 峰波长 (480 nm) 较短, 是 LMCT 的跃迁发光, 过量的 Ag^+ 猝灭体系的荧光, 这也与形成较小的配位寡聚物和相对较弱的 $\text{Ag}(\text{I})\text{-Ag}(\text{I})$ 相互作用相关, 进一步体现 $\text{Ag}(\text{I})\text{-}L\text{-}2$ 主链结构稳定性也相对较差。

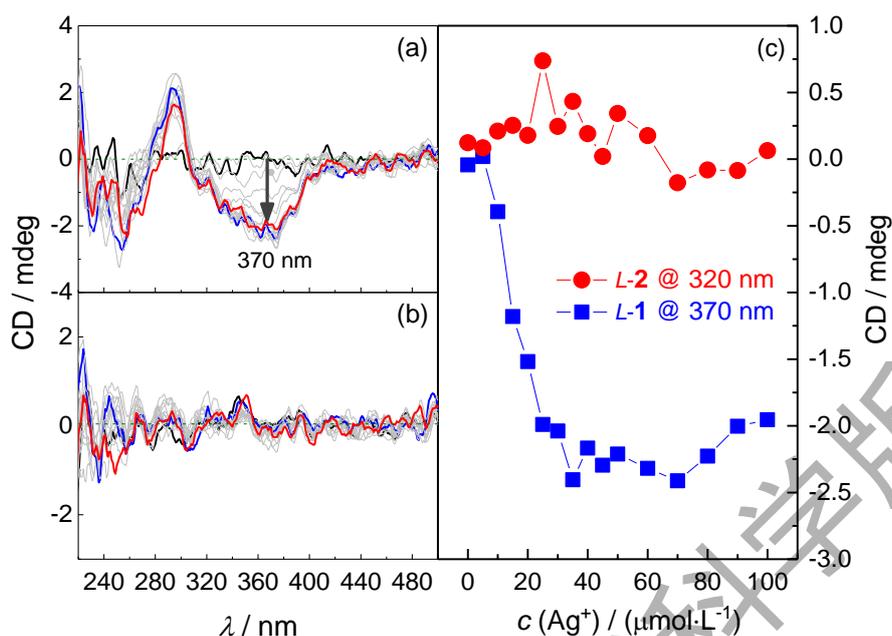


$c(L-1) = c(L-2) = 50 \mu\text{mol/L}$, $c(\text{Ag}^+) = 0 \sim 100 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}}(L-1) = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}}(L-2) = 320 \text{ nm}$

图 6 乙醇中 L-1(a) 和 L-2(b) 荧光光谱随 Ag⁺ 浓度的变化轨迹和荧光强度与 Ag⁺ 浓度关系曲线(c)

Fig. 6 Fluorescence spectra of L-1 (a) and L-2 (b) in ethanol in the presence of Ag⁺ of increasing concentration and plots of fluorescence intensity versus Ag⁺ concentration (c)

L-1 和 L-2 的结构差异仅为远离 Ag⁺ 结合位点(-SH)的苯胺酰胺和苯酚酯的“-NH-”和“-O-” (图 1), 但其 Ag(I) 配位聚合物或寡聚物的吸收和荧光光谱却有明显差异, 意味着配位聚合物或寡聚物中配体侧链之间的相互作用也发挥了作用。因此, 根据配体分子中含有手性中心的结构特征, 考察了乙醇中 L-1 和 L-2 的 CD 光谱及其随 Ag⁺ 浓度的变化特征。如图 7 所示 L-1 和 L-2 在 220~500 nm 范围内均无明显 CD 信号。引入 Ag⁺ 后, L-1 溶液于 370 nm 处产生明显的 CD 信号, 与其吸收峰(图 3(a))对应, 表明小分子配体 L-1 分子中 Cys 残基的手性因配位聚合物的形成得以传递至与 Ag(I)-Ag(I) 相互作用相关的生色团上。配体 L-1 分子中手性中心并未与 Ag⁺ 结合基团-SH 直接相连, 配体分子的手性得以传递至配位聚合物骨架意味着骨架中的 Ag(I) 链已被包括于含有手性中心的作用网络中, 即配位聚合物分子中配体侧链间存在相互作用。Ag(I)-L-2 体系则未观察到明显的 CD 信号, 表明 Ag(I)-L-2 配位寡聚物分子中配体侧链间的相互作用较弱。



$$c(L-1) = c(L-2) = 50 \mu\text{mol/L}, c(\text{Ag}^+) = 0 \sim 100 \mu\text{mol/L}$$

图 7 乙醇中 *L-1*(a) 和 *L-2*(b) CD 光谱随 Ag^+ 浓度的变化轨迹和 CD 强度与 Ag^+ 浓度的关系曲线(c)
 Fig. 7 CD spectra of *L-1* (a) and *L-2* (b) in ethanol in the presence of Ag^+ of increasing concentration and plots of CD signals versus Ag^+ concentration (c)

分析配体 *L-1* 和 *L-2* 的分子结构, 推测配体侧链间可能存在氢键作用。*L-1* 分子中有两组-NH 为可能的氢键结合位点, *L-2* 分子中则仅有一组-NH 氢键供体。由 $^1\text{H NMR}$ 数据可知, *L-1* 分子中酰基苯胺-NH 的质子酸性更强, 当优先与相邻配体分子中乙酰羰基形成侧链间氢键, 后者与 Ag(I)-Ag(I) 相互作用协同维系 Ag(I)-L-1 配位聚合物(图 4)。我们发现甲醇和乙醇中 Ag(I)-L-1 配位聚合物的荧光光谱相近(图 8), 意味着甲醇中具有类似的作用模式, 支持侧链间氢键作用的推测。此外, 还比较了氘代甲醇(CD_3OD)与甲醇(CH_3OH)中 Ag(I)-L-1 配位聚合物的荧光强度变化, 如图 9 所示, CD_3OD 中 Ag(I)-L-1 配位聚合物的荧光强度 50 min 后开始下降, 但 CH_3OH 中的基本不变。前者的荧光猝灭因此被归因于配体分子中参与氢键作用的活泼-NH 质子与 CD_3OD 中活泼-OD 发生交换, 影响氢键作用; Ag(I)-L-2 体系配位寡聚物中因侧链配体间的相互作用较弱, CD_3OD 和 CH_3OH 中荧光强度随 H/D 交换反应的进行基本不变, 表明配体侧链间氢键作用网络与 Ag(I)-Ag(I) 相互作用协同支撑 Ag(I)-L-1 配位聚合物。推测 *L-2* 分子或因其苯酚环的空间位阻, 乙酰氨基-NH 质子难与相邻配体分子之羰基发生氢键作用, 未能形成侧链间氢键作用网络而难以维系配位聚合物。

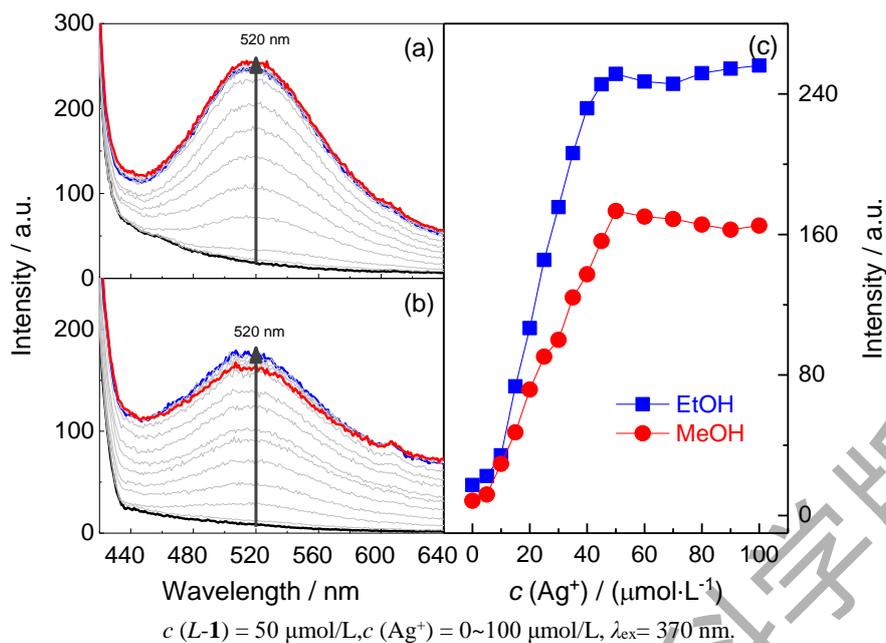
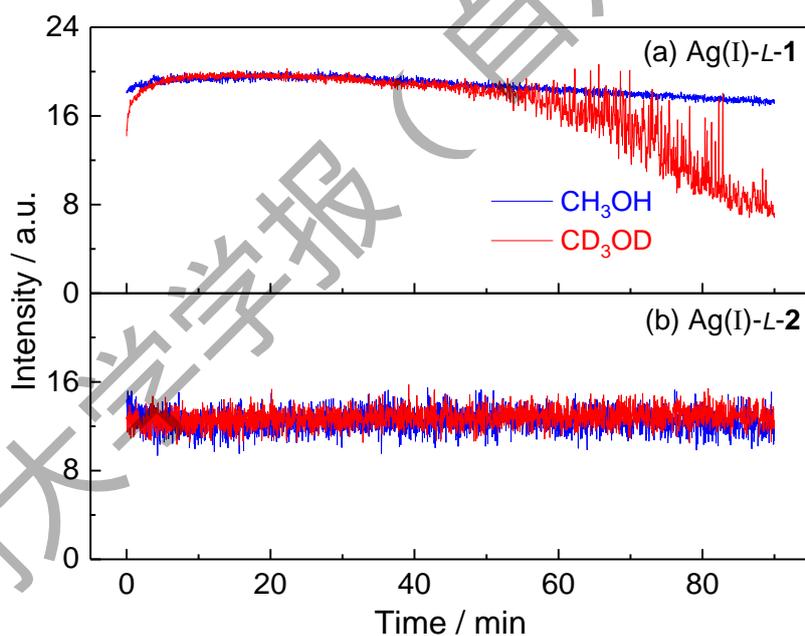


图 8 乙醇(a)和甲醇(b)中 *L-1* 荧光光谱随 Ag^+ 浓度的变化轨迹和荧光强度与 Ag^+ 浓度关系曲线(c)
 Fig. 8 Fluorescence spectra of *L-1* in ethanol (a) and methanol (b) in the presence of Ag^+ of increasing concentration and plots of fluorescence intensity versus Ag^+ concentration (c)



$c(L-1) = c(L-2) = c(\text{Ag}^+) = 50 \mu\text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}}(L-1) = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}}(L-2) = 320 \text{ nm}$.
 图 9 甲醇和氘代甲醇中 Ag(I)-*L-1* (a, 520 nm) 和 Ag(I)-*L-2* (b, 480 nm) 荧光强度随时间的变化轨迹
 Fig. 9 Time courses of fluorescence intensity of Ag(I)-*L-1* (a, 520 nm) and Ag(I)-*L-2* (b, 480 nm) in CH₃OH and CD₃OD

图 10 为 Ag(I)-*L-1* 和 Ag(I)-*L-2* 体系的 SEM 图，其中 Ag(I)-*L-1* 体系表现为不规则片状堆积聚集体形貌，而 Ag(I)-*L-2* 的则只观察到小的聚集体结构。这进一步表明 Ag(I)-*L-1* 和 Ag(I)-*L-2* 体系中配体侧链间作用网络的贡献。

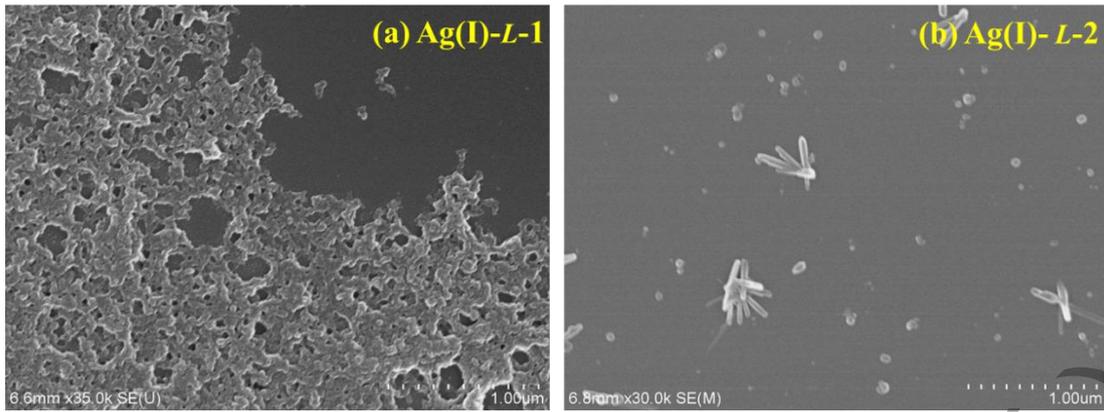
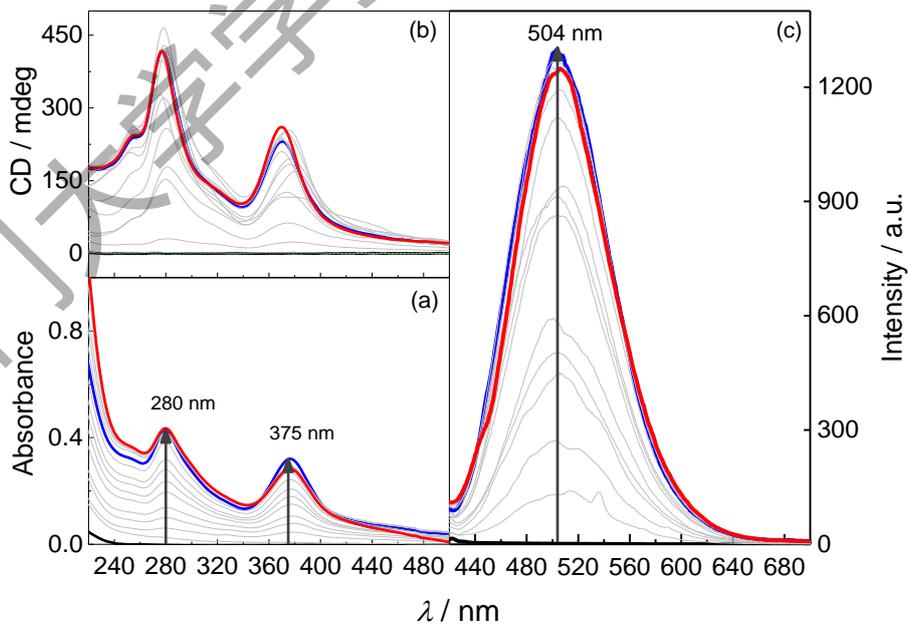


图 10 Ag(I)-L-1(a)和 Ag(I)-L-2(b)的 SEM 图

Fig.10 SEM images of Ag(I)-L-1 (a) and Ag(I)-L-2 (b)

2.2 Ag(I)-L-3 对照实验

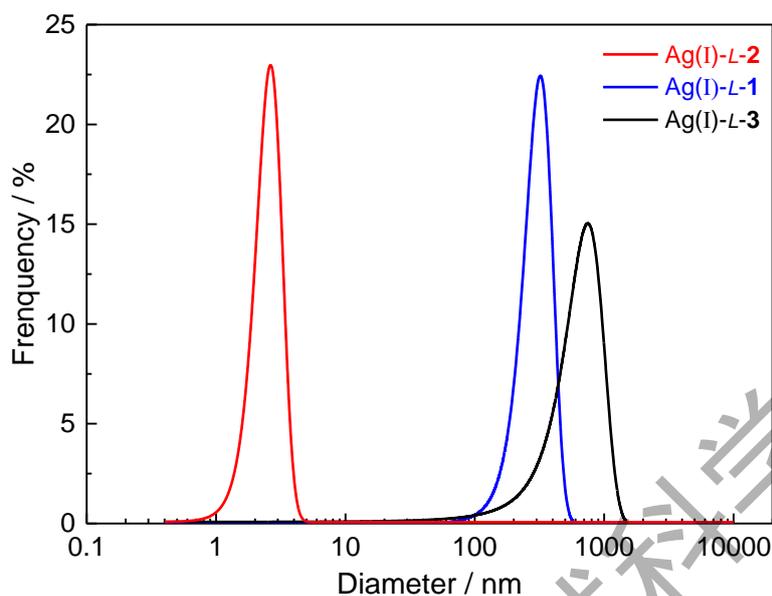
为进一步支持 Ag(I)-L-2 配位聚合物中因配体侧链空间位阻、妨碍侧链间的氢键作用的推测，考察了位阻较小的对照配体乙酯衍生物 L-3 (图 1) 体系相应的吸收、CD 和荧光光谱(图 11)。Ag(I)-L-3 体系于 280 和 375 nm 处产生明显的源于 Ag(I)-Ag(I) 相互作用的特征吸收；CD 光谱也在 280 和 375 nm 处产生明显的配位聚合物 CD 信号，即配体小分子的手性通过聚合物链得以超分子手性形式在配位聚合物骨架上表达；荧光光谱于 504 nm 处观察到源于 LMMCT 态的发光。DLS 实验结果(图 12)表明，Ag(I)-L-3 与 Ag(I)-L-1 体系类似，呈现超分子配位聚合物的粒径特征，但二者的吸收和荧光峰位置不同。说明 L-3 分子空间位阻小于 L-2 的，与 Ag⁺ 形成了配位聚合物，配体分子中的 -NH 可与相邻配体的羰基发生氢键作用，通过侧链间氢键作用共同维系配位聚合物(图 13)。



$$c(L-3) = 50 \mu\text{mol/L}, c(\text{Ag}^+) = 0 \sim 100 \mu\text{mol/L}, \lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}.$$

图 11 乙醇中 L-3 的吸收(a)、CD(b)和荧光(c)光谱随 Ag⁺浓度的变化轨迹

Fig. 11 Absorption (a), CD (b) and fluorescence (c) spectra of *L-3* in ethanol in the presence of Ag^+ of increasing concentration



$$c(L-1) = c(L-2) = c(L-3) = c(\text{Ag}^+) = 50 \mu\text{mol/L}$$

图 12 乙醇溶液中 *L-1*~*L-3* 与 Ag^+ 作用形成的物种的 DLS 数据

Fig. 12 Dynamic light scattering data of *L-1*~*L-3* in ethanol in the presence of Ag^+

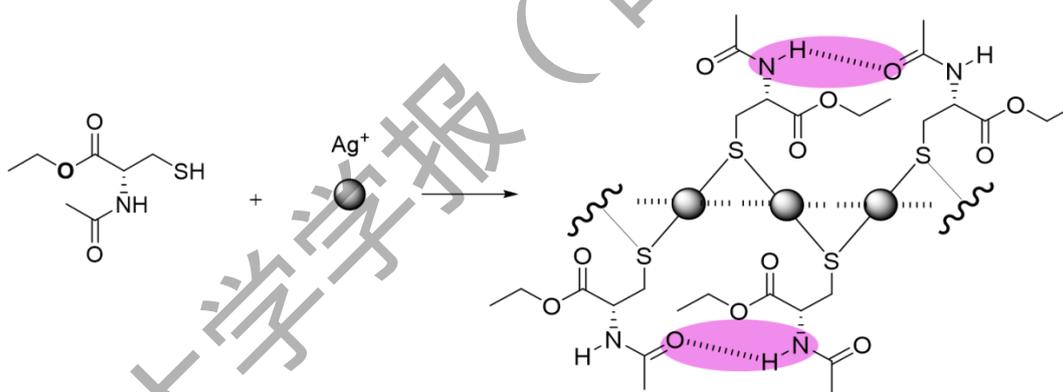


图13 $\text{Ag(I)}-L-3$ 配位聚合物中配体侧链间氢键作用模型示意图

Fig.13 A possible inter-ligand hydrogen bonding model in $\text{Ag(I)}-L-3$ coordination polymer

3 结 论

以 N-乙酰-L-半胱氨酸为结构基础，设计合成了 3 种硫醇配体 N-乙酰-L-半胱氨酰基苯胺(*L-1*)、N-乙酰-L-半胱氨酰基苯酚酯(*L-2*)和 N-乙酰-L-半胱氨酰基乙酯(*L-3*)，发现乙醇中 *L-1* 可与 Ag^+ 形成配位聚合物、*L-2* 则仅形成配位寡聚物，空间位阻较 *L-2* 小的乙酯对照分子 *L-3* 也可形成配位聚合物，但 $\text{Ag(I)}-L-1$ 与 $\text{Ag(I)}-L-3$ 配位聚合物的吸收和荧光光谱并不相同。因此提出，配位聚合物内配体侧链间的相互作用与 $\text{Ag(I)}-\text{Ag(I)}$ 相互作用共同维系着配位聚合物；前者可能是氢键作用，且 $\text{Ag(I)}-L-1$ 与 $\text{Ag(I)}-L-3$ 配位聚合物分子中的侧链间作用模式并不相同，但准确的相互作用本质和模式仍需进一步的实验研究。

参考文献:

- [1]ZHANG Q, WANG Q, CHEN X X, et al. Developing the spectral sensing scheme with in situ generated chromophores[J].Trends Anal Chem,2018,109, 32-42.
- [2]ZHOU H, LONG J R, YAGHI O M, et al. Introduction to metal-organic frameworks[J]. Chem Rev, 2012, 112(2): 673-674.
- [3] YAM W W, LO K W. Luminescent polynuclear d¹⁰ metal complexes[J]. Chem Soc Rev, 1999, 28(5):323-334.
- [4] SHEN J S, LI D H, ZHANG M B, et al. Metal-metal-interaction-facilitated coordination polymer as a sensing ensemble: A case study for cysteine sensing[J]. Langmuir, 2011, 27(1): 481-486.
- [5] SHEN J S, LI D H, CAI Q G, et al. Highly selective iodide-responsive gel-sol state transition in supramolecular hydrogels[J]. J Mater Chem, 2009, 19(34): 6219-6224.
- [6] LI D H, SHEN J S, CHEN N, et al. A ratiometric luminescent sensing of Ag⁺ ion via in situ formation of coordination polymers[J]. Chem Comm, 2011, 47(20): 5900-5902.
- [7] ZHANG Q, HONG Y, CHEN N, et al. Chirality sensing using Ag⁺-thiol coordination polymers[J]. Chem Comm, 2015, 51(38): 8017-8019.
- [8]D'SOUZA F, EI-KHOULY M E, GADDES, et al. Supramolecular triads bearing porphyrin and fullerene via 'two-point' binding involving coordination and hydrogen bonding[J]. Tetrahedron, 2006, 62(9): 1967-1978.
- [9] MOJP, HASHEMI L, HEJL, et al. Crystal structure, thermal stability and photoluminescence properties of five new Zn(II) coordination polymers constructed from mixed ligand; N-donor pyridine ligands and bis(4-carboxylphenyl)phosphinic acid[J]. J Mol Struct, 2019, 1180: 63-71.
- [10] SCHMIDBAUR H, SCHIER A. Argentophilic interactions[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(3): 746-784.

Effects of Side-Chain Structure of N-Acetylcysteine-Based Thiol Ligand on the Formation of Ag(I)-Thiol Coordination Polymers

WU Sixian, TAO Dandan, YUAN Yuan, YAN Xiaosheng, LI Zhao, JIANG Yunbao*

(Key Laboratory of Spectrochemical Analysis & Instrumentation, Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Three N-acetyl-L-cysteine-based thiol ligands, *i.e.* its aniline amide (*L-1*), phenol ester (*L-2*), and ethanol ester (*L-3*) were developed and their spectroscopic properties and morphologies in the presence of Ag⁺ in ethanol were investigated, using a variety of spectral methods such as absorption, fluorescence and circular dichroism (CD) spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), and scanning electron microscopy (SEM). It was found that *L-1* and *L-3* formed coordination polymers with Ag⁺, respectively, both of which exhibited absorption and fluorescence signals characteristic of the Ag(I)-Ag(I) interaction, although the signals differed in the two systems. With *L-2*, however, only coordination oligomers were formed, with much lower absorption and fluorescence signals at shorter wavelengths. CD signals corresponding to the absorption bands were observed with the Ag(I)-*L-1* and Ag(I)-*L-3* coordination polymers, but not with the Ag(I)-*L-2* coordination oligomers. We assigned this observation of the CD signals to the side-chain interactions taking place within each coordination polymer, but not in the oligomers because of the bulky steric reason of the ligand *L-2* compared to *L-3*. We proposed that those interactions could be hydrogen bonding. Those side-chain interactions within the coordination polymer molecule may contribute, together with the Ag(I)-Ag(I) interaction, to the formation of the coordination polymers.

Keywords: coordination polymers; thiol ligand; Ag(I)-Ag(I) interactions; hydrogen bonding; fluorescence