

• 研究论文 •

明胶基质作用下碳酸钙的仿生合成

付丽红^{*,a,b} 程惊秋^b 来国莉^a

(^a 山东轻工业学院 济南 250100)

(^b 四川大学华西医院 卫生部移植工程与移植免疫重点实验室 成都 610041)

摘要 依据生物矿化的基本原理,以明胶为基质,在动态条件下,仿生合成碳酸钙/明胶复合材料.扫描电子显微镜和能量分散 X 射线(SEM-EDAX)分析表明,明胶基质中形成的碳酸钙不同于纯水中形成的碳酸钙,具有独特的微观结构形态和取向.明胶浓度不同,晶体的形态、取向以及主要元素 Ca, O 和 N 的含量相差较大.

关键词 明胶基质; 仿生合成; 碳酸钙; SEM-EDAX; 微观结构形态

Biomimetic Synthesis of Calcium Carbonate with the Existence of the Gelatin Matrix

FU, Li-Hong^{*,a,b} CHENG, Jing-Qiu^b LAI, Guo-Li^a

(^a Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100)

(^b Key Laboratory of Transplant Engineering and Immunology of Ministry of Health, West China Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041)

Abstract Based on the basic principles of biomineralization, the CaCO₃/gelatin composite can be synthesized by the biomimetic synthesis under dynamic conditions, using gelatin as the matrix. The results of scanning electron microscopy with an energy dispersive X-ray analysis system (SEM-EDAX) showed that the synthesized composite, which has special microstructure and morphology and certain orientation, was different completely from the calcium carbonate that was formed in the water. The morphology, orientation and contents of the main elements (calcium, oxygen and nitrogen) of crystal are quite different for various content of the gelatin.

Keywords gelatin matrix; biomimetic synthesis; calcium carbonate; scanning electron microscopy with an energy dispersive X-ray analysis system (SEM-EDAX); microstructure and morphology

随着生物学理论和技术在材料科学的渗透,利用生物组织或生物大分子合成具有复杂形态的无机材料,已成为材料科学研究极为活跃的前沿领域^[1-6].由生物组织合成的大部分生物矿物从微观到宏观尺度是高度有序的,从而构成具有复杂形态的高级结构.普遍存在于自然界生物体硬组织中的碳酸钙,除了具有基本结构和支持功能外,还有许多特殊的生物功能,然而,在生物体内起作用的是具有高级结构的生物大分子.因此,利用生物大分子做基质,模拟生物矿化过程制备不同形

态的碳酸钙,有助于探讨生物矿化机理、指导具有特殊结构和功能的新型材料的制备.

利用生物大分子做基质可以直接控制碳酸钙晶体的成核、生长、聚集和晶型^[7,8],结晶溶液浓度的变化可以控制结晶表面上成核区域的密度、位置以及在每个成核区域中晶体的数目和结晶趋向^[9].胶原是动物最丰富的蛋白质^[10],是细胞外基质的一种主要结构蛋白^[11,12],Kniep 等^[13]利用胶原纤维合成了直径 100~400 μm 的球形氟磷灰石.然而,碳酸钙矿物存在广泛,而且胶原又

* E-mail: flh12@sohu.com

Received April 22, 2004; revised April 15, 2005; accepted June 2, 2005.

是由许多氨基酸通过肽键链接而成的、具有复杂的复合螺旋结构. 研究表明, 大分子的来源、结构以及自组装方式对无机晶体的形貌及材料的性能影响较大^[14,15]. 郭玉明等^[16]采用与生物大分子具有相似官能团的聚乙二醇、聚乙烯醇、羟基纤维素作为有机基质, 分别合成了三种高聚物含量不同、具有独特的微观结构形态和一定取向的 CaCO_3 /高聚物复合材料, 这些材料与生物体内经过生物矿化作用所形成生物矿物颇为相似. 但胶原大分子的侧链上除了含有大量的羟基外, 还有许多的羧基和氨基, 这些基团对碳酸钙晶体的形貌和性能都将产生重要的影响, 然而, 这方面的研究未见报道. 为此, 本文拟采用胶原蛋白的降解产物——明胶做基质, 同时基质和无机钙离子均处于动态条件下合成碳酸钙. 建立这样的模拟体系的意义在于, 明胶的氨基酸组成及侧链的活性基团与胶原蛋白相同, 这对于探讨基质对钙离子结晶的界面分子识别有重要作用, 同时此研究也可以为合成性能优异、具有生物相容性的新型材料提供理论根据.

1 实验

1.1 药品

明胶, 化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司; 无水氯化钙, 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; 无水碳酸钠, 分析纯, 山东莱阳经济技术开发区精细化工厂.

1.2 仪器

环境扫描电镜: QUAANTA 200, FEI 公司(荷兰-捷克); 红外光谱仪: 750 型, Nicolet 公司(美国); 高温微量热天平: WRT-3P, 上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂; 冷冻干燥机: ALPHA1-2, Martain Christ 公司(西德); 紫外可见分光光度计: 7530G, 惠普上海分析仪器有限公司; 数显电导率仪: DDS-11A, 上海雷磁新泾仪器有限公司; 精密 pH 计: PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 晶体制备

将 0.05 mol 的粉末状 Na_2CO_3 平铺于一个 250 mL 的大烧杯的底部, 同时将 0.05 mol 的粉末状 CaCl_2 平铺于一个 100 mL 的小烧杯的底部, 将 100 mL 的小烧杯置于 250 mL 的大烧杯中. 然后沿着小烧杯和大烧杯的内壁缓慢地加入不同浓度的明胶水溶液(明胶水溶液的质量分数分别为 0.00%, 0.05%, 0.10%, 0.20%, 0.40%, 0.60%, 0.80%, 1.00%, 2.00%, 4.00%, 6.00%, 8.00%, 10.00%, 各浓度的溶液平行进行 2 份实验), 直到小烧杯内外液面相互接触, 并使最终液面高于小烧杯上沿 5 mm, 然后覆上保鲜膜, 常温下静置结晶 10 d, 然后对反

应体系进行抽滤, 并用双重水反复冲洗抽滤, 产物常温干燥, 保存在干燥器中, 后进行扫描电镜和能谱的表面微观形态与元素相关性的分析, 红外光谱、热重-差热分析.

1.3.2 紫外光谱分析

室温下, 分别制备不同浓度的明胶与 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 、不同浓度的 CaCl_2 与一定量的明胶的系列溶液. 后用紫外可见分光光度计对不同 CaCl_2 -明胶体系进行全波长扫描, 扫描范围 180~800 nm, 分析主要吸收峰位的变化.

1.3.3 电导率的测定

用二次蒸馏水分别配制系列浓度的 CaCl_2 溶液和明胶溶液, 并进行电导率的测定. 然后分别以相同浓度的明胶水溶液为溶剂, 配制系列的 CaCl_2 明胶溶液, 同等条件下进行电导率的测定.

1.3.4 热重分析

取 2.95~7.68 mg 的产物用热重分析仪进行分析, 升温速率 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 用于表征产物中是否含有有机物.

1.3.5 扫描电子显微镜-能谱分析

取不同配比的少量产物真空喷金处理后, 用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDAX)测定产物中主要元素的含量.

进行电子能谱分析, 可以表征产物中 Ca 和 N 元素含量, 以此表征产物中蛋白质的存在.

2 结果与讨论

2.1 不同基质中形成的晶体形态

图 1 为纯水介质中形成的碳酸钙的表面微观形态扫描电镜图. 由图可知, 碳酸钙为无规则的形状, 分布杂乱无章, 其大小差别较大, 粒径在 $1\sim 5 \mu\text{m}$ 之间.

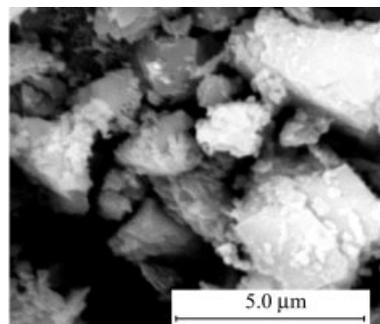


图 1 水中形成的 CaCO_3 结晶的扫描电镜图
Figure 1 SEM of CaCO_3 crystals formed in water

图 2 至图 5 为不同明胶水溶液中形成的碳酸钙的表面微观形态扫描电镜图, 其对应的明胶浓度分别为 0.4%, 1.0%, 4.0% 和 8.0%.

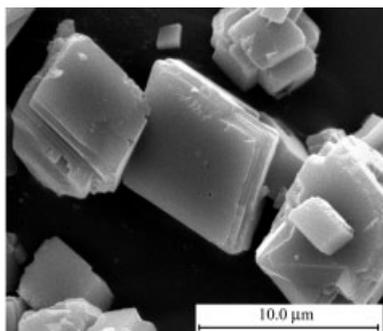


图2 0.4%明胶水溶液中形成的CaCO₃晶体的扫描电镜图
Figure 2 SEM of CaCO₃ crystals formed in 0.4% gelatin solution

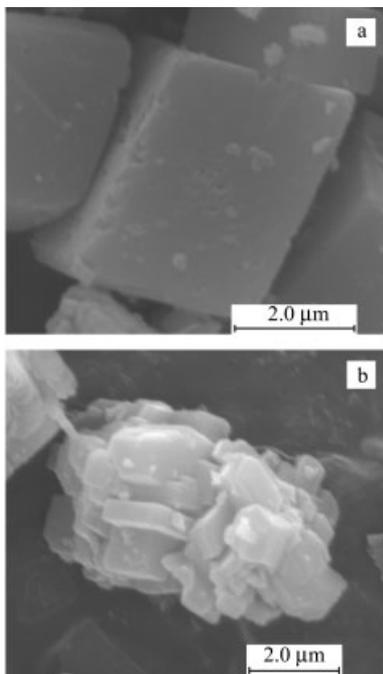


图3 1.0%明胶水溶液中形成的碳酸钙晶体的扫描电镜图
Figure 3 SEM of CaCO₃ crystals formed in 1.0% gelatin solution

a—20000×; b—15000×

由图可知明胶的浓度对晶体的微观形态结构影响很大. 当明胶的浓度为0.4%时, 形成的碳酸钙晶体为片状紧密堆积的近似立方体结构(图2). 当明胶的浓度为1.0%时, 形成的碳酸钙晶体主要为长方体和长方聚集的团状结构(图3). 当明胶的浓度为4.0%时, 形成不同形状的碳酸钙晶体: 球形、纺锤状, 以及片状紧密有序地堆砌成一定形状(图4). 当明胶的浓度为8%时, 形成的碳酸钙晶体是无规的或中间有孔的团聚体(图5).

出现此结果的原因推测是由明胶的空间结构、Ca²⁺和明胶的相互作用引起的. 因为明胶是线状高分子, 当明胶的浓度较低时, 分子链可以充分伸展, 大分子侧链的极性基团也可以充分暴露, 由于明胶与Ca²⁺之间

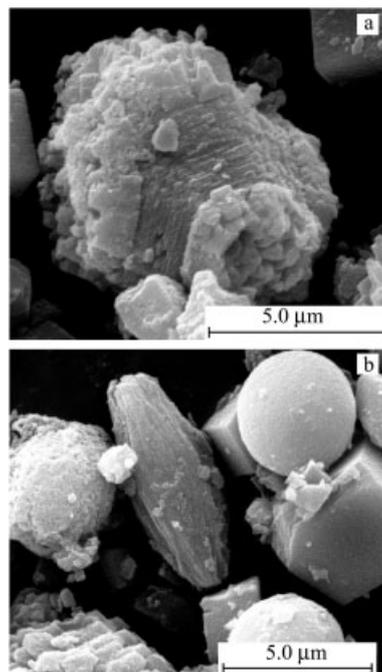


图4 4.0%明胶水溶液中形成的碳酸钙晶体的扫描电镜图
Figure 4 SEM of CaCO₃ crystals formed in 4.0% gelatin solution

a—12000×; b—10000×

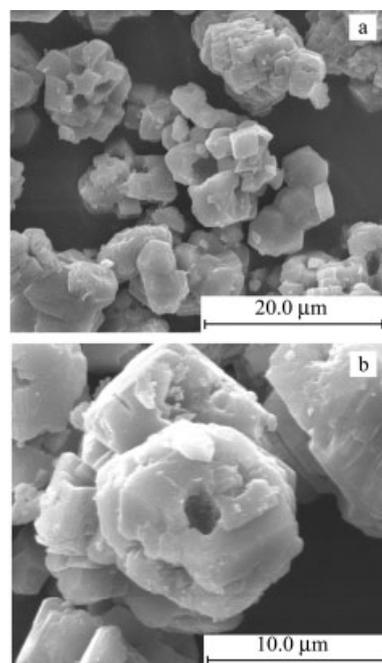


图5 8.0%明胶水溶液中形成的碳酸钙晶体的扫描电镜图
Figure 5 SEM of CaCO₃ crystals formed in 8.0% gelatin solution

a—3000×; b—6000×

的相互作用, Ca²⁺可以在大分子链周围形成相对有序的排列, 如明胶浓度0.4%~1.0%. 而当明胶浓度增加到大分子无法伸展时, 如明胶浓度4%~8%, 呈卷曲状态的

明胶分子, 虽然周围暴露的极性基团同样也要与 Ca^{2+} 作用, 但因卷曲在分子内部的极性基团之间的相互作用, 使 Ca^{2+} 无法与明胶相互作用, 因而形成了中间有孔的有规则排列的团状. 另外, 也有可能因浓度高, 相互绕缠在一起的明胶分子链在与 Ca^{2+} 结合的同时形成球状, 因从表 1 的电导率值可以看出, 明胶浓度增加, 电导率也明显增加, 说明大分子之间本身也存在强烈的相互作用. 因明胶是一种两性聚电解质, 分子侧链上同时含有 COO^- 和 NH_3^+ , 含有可以提供孤对电子的 C, N, O 等原子. 当浓度高时, 分子间距减少, 静电吸引力增大, 氢键作用增强. 所以, 明胶浓度不同, 形成的碳酸钙晶体的微观形态结构差别很大, 而且浓度越高, 晶体团聚现象越重, 形状的规整性越差. 可见, 不同体系中, 作为基质的明胶浓度的不同, 使得晶体的成核区域密度不同, 造成晶体微观行貌、结晶取向不同.

表 1 不同浓度明胶的电导率测定结果

Table 1 The determining result of conductivity of the different gelatin solution

Gelatin/%	0	0.2	0.8	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$\gamma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	0	0.05	0.15	0.17	0.32	0.52	0.73	0.86	1.02

γ : conductivity; temperature: 40 °C

2.2 碳酸钙与明胶的相互作用

根据电导率的测定和紫外光谱的分析可以探讨明胶和 Ca^{2+} 之间是否存在相互作用.

由表 2 电导率的测定结果可知, CaCl_2 -0.5% 明胶混合水溶液的电导率明显低于纯水中 CaCl_2 的电导率, 而且 CaCl_2 浓度不同, 其电导率的差值($\Delta\gamma$)相差较大, $\Delta\gamma$ 一般在 $0.02\sim 0.29 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间, 因电导率的变化反应了体系中游离离子总浓度的变化情况^[17], 由此表明明胶和 Ca^{2+} 之间存在着相互作用.

表 2 CaCl_2 和 CaCl_2 -明胶的电导率测定结果

Table 2 The determining result of conductivity of CaCl_2 and CaCl_2 -gelatin

$\text{CaCl}_2/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\gamma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$		$\Delta\gamma/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$
	CaCl_2	CaCl_2 -0.5% gelatin	
0.00	0.01	0.09	0.08
0.01	3.00	2.87	0.13
0.02	5.50	5.27	0.23
0.03	7.88	7.73	0.15
0.04	10.60	10.36	0.24
0.05	12.81	12.64	0.17
0.06	15.33	15.04	0.29
0.07	17.26	17.30	0.04
0.08	19.25	19.23	0.02

γ : conductivity; temperature: 40 °C

由表 3 和表 4 紫外分析可知, 随着明胶和 CaCl_2 浓度的增加, 其最大吸收峰位分别向长波和短波方向移动, 表明 Ca^{2+} 和明胶之间存在着较强的相互作用.

表 3 CaCl_2 -明胶体系的紫外扫描分析结果

Table 3 UV-vis analysis of CaCl_2 -gelatin solution

Gelatin/%	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0
MAPP/nm	207.0	208.0	212.0	212.5	219.0

MAPP: maximum absorption peak position; CaCl_2 : $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

表 4 CaCl_2 -明胶体系的紫外扫描分析结果

Table 4 UV-vis analysis of CaCl_2 -gelatin solution

$\text{CaCl}_2/\%$	MAPP/nm
0	215.6
0.01	213.8
0.02	213.4
0.03	212.6~214.8
0.04	213.0~215.0
0.06	213.0
0.07	213.4

MAPP: maximum absorption peak position; gelatin: 1% solution

因为明胶是胶原蛋白的降解产物, 分子链是由不同氨基酸通过肽键连接而成的线状高分子, 大分子的侧链上含有许多 OH , NH_3^+ , COO^- 等极性基团. 因而, 明胶和 Ca^{2+} 之间、明胶和 CaCO_3 之间都存在着相互作用, 而且这些相互作用复杂多样, 既可能有明胶的 OH , $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$ 与 Ca^{2+} 之间的配位、 $\text{N}-\text{H}$, COOH 等基团与 CaCO_3 的 CO 或 OCO 之间的氢键结合, 还可能有 Ca^{2+} 与蛋白质的阴离子基团 COO^- , CO_3^{2-} 与蛋白质的阳离子基团 NH_3^+ 的静电吸引等作用.

由图 1 至图 5 可以看出, 正是由于明胶大分子的线状结构特点, 以及蛋白质大分子与无机离子、无机分子之间的强烈的相互作用, 使以明胶为基质和以水为基质形成的 CaCO_3 的微观结构形态相差较大. 再由图 2 至图 5 的比较可以看出, 随着明胶浓度的增加, 其外观有序的 CaCO_3 晶体的微观结构形态差异较大, 说明溶液中明胶浓度不同, 其相互作用的程度也相差较大.

其原因是以明胶为基质的 CaCO_3 晶体在形成过程中, 以明胶的线状大分子为基础. 因明胶与 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 之间存在着强烈的相互作用, 使 CO_3^{2-} 只能垂直于明胶- Ca^{2+} 的平面以及明胶大分子链与 Ca^{2+} 和 NH_3^+ 发生定向相互作用, 形成 CaCO_3 晶核. 因而, 使 Ca^{2+} 在沿着明胶大分子主链附近具有较高的局域浓度, 而在其它位置的浓度较低, 这使得只有在明胶主链附近才具有形成 CaCO_3 晶体所需要的较大局域过饱和度. 下面的公式说明局域过饱和度和晶体成核活化能的依赖关系^[1,15], 即

$$\Delta G = B\sigma^3 V^2 / (\kappa T \ln S)^2$$

其中, ΔG 为成核活化能, B 为与晶核形状有关的常数, σ 为界面能, V 为分子体积, κ 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, S 为溶液过饱和度. 可见, 当过饱和度(S)增加, 成核活化能 (ΔG)降低, 有利于成核.

从上面的分析可知, 由于明胶的存在使 Ca^{2+} 在沿着明胶大分子主链方向上的局域过饱和度(S)增大, 因而使 CaCO_3 的成核活化能(ΔG)大大降低, 使得沿着明胶主链方向具有较高的成核活性, 引起晶体特定晶面的优先成核和取向生长. 所以, 明胶浓度不同, 在结晶表面上成核区域的密度、晶体的数目和结晶趋向会有较大的不同, 因而可形成不同微观形态结构的晶体.

2.3 CaCO_3 /明胶复合材料的表征

2.3.1 热重分析

不同介质中形成的 CaCO_3 的 TG 曲线见图 6.

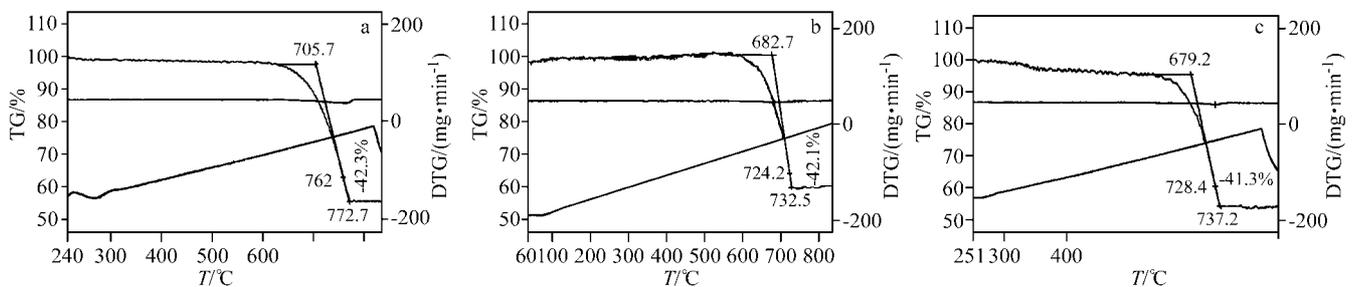


图 6 不同介质中形成的碳酸钙晶体的 TG 曲线

a—纯水中; b—1%的明胶中; c—4%的明胶中

Figure 6 TG curves of CaCO_3 crystals formed in different medium

a—in water; b—in 1% gelatin solution; c—in 4% gelatin solution

表 5 不同基质中形成的碳酸钙晶体的热重量分析结果

Table 5 Result of thermogravimetric analysis of CaCO_3 crystals formed in different matrix

Reaction medium	Decomposition temperature/ $^{\circ}\text{C}$		Weight loss/%
	Initiation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Stopping temperature/ $^{\circ}\text{C}$	
water	705.7	772.7	42.3
1% gelatin solution	682.7	732.5	42.1
4% gelatin solution	679.2	737.2	41.5

表 6 不同基质中形成的碳酸钙晶体的元素分析

Table 6 Result of elemental analysis of CaCO_3 crystals formed in different matrix

Element	Concentration of gelatin								
	0%			1%			4%		
	W/%	A/%	K/%	W/%	A/%	K/%	W/%	A/%	K/%
C K	0.14	0.29	0.0007	0.2	0.36	0.0009	0.22	0.37	0.001
N K	1.73	3.01	0.002	5.06	7.9	0.0069	2.37	3.54	0.0036
O K	40.54	61.63	0.066	48.74	66.63	0.0906	57.26	74.89	0.1241
Al K	0.48	0.43	0.0032	—	—	—	0.03	0.03	0.0002
Na K	—	—	—	—	—	—	0.6	0.54	0.0023
Ca K	57.11	34.66	0.551	46.00	25.1	0.44	39.52	20.63	0.3762
Total	100	100	—	100	100	—	100	100	—

W: ratio of weight; A: ratio of atom; K: ratio of strength

由图 6 可知, 它们分解的起始和终止温度不同, 具体数据见表 5. 分析结果表明, 明胶基质中生成的 CaCO_3 的分解的起始温度和终止温度都远远低于纯水中形成的 CaCO_3 的温度, 而且 CaCO_3 的起始分解温度随着明胶浓度的增加而下降, 但终止温度却随着明胶浓度的增加而增加. 另外, 在反应区间连续失重量也有所不同, 但差别不大. 由此表明明胶与碳酸钙间存在着较强的相互作用.

2.3.2 扫描电子显微镜-能谱分析

在不同基质中形成的晶体的微观形态结构的 EDAX 测定结果如图 7 和表 6 所示.

由表 6 和图 7 可知, 在不同基质中形成的晶体, 其主要元素(Ca, O, N)组成相差较大. 纯水中形成的产物中 Ca 原子数明显高于明胶基质中形成的产物中的 Ca

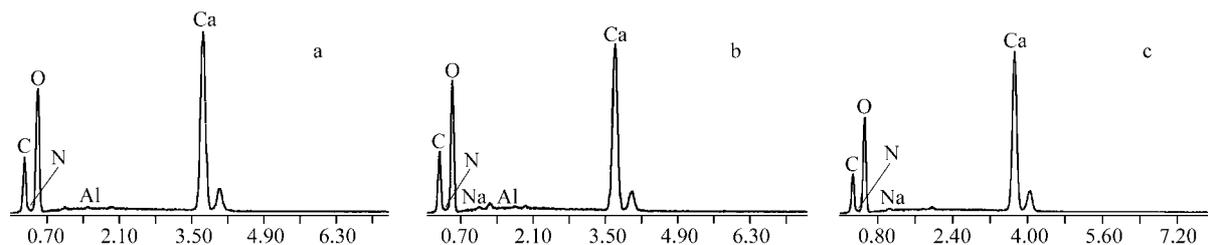


图7 不同基质中形成的碳酸钙晶体的SEM-EDAX图

a—纯水中; b—1%的明胶水溶液中; c—4%的明胶水溶液中

Figure 7 SEM-EDAX of CaCO_3 crystals formed in different matrix

a—in water; b—in 1% gelatin solution; c—in 4% gelatin solution

原子数, 而且随着明胶浓度的增加而下降; O 原子数则相反, 纯水中形成的产物中 O 原子数明显低于明胶基质中形成的产物中的 O 原子数, 而且随着明胶浓度的增加而增加; N 原子数却不同, 纯水中形成的产物中 O 原子数低于明胶基质中形成的产物中的 O 原子数, 但随着明胶浓度的增加而下降. 说明基质浓度在一定范围内增加, 基质与无机离子间的相互作用大; 当超过一定浓度时, 大分子链无法充分伸展, 活性基团不能充分暴露, 因而与无机 Ca^{2+} 接触的几率和相互作用少, 表现在产物中 N 含量降低. 此结果与产物微观形貌的分析结果相吻合, 可以推断不同明胶水溶液中形成的 CaCO_3 晶体中明胶量不同.

图 8 的红外光谱分析结果显示当加入 Ca^{2+} 后, (1) CaCO_3 的 C—O 不对称伸缩振动特征吸收峰位 (1429.0 cm^{-1}), 向短波方向发生了位移, 当明胶浓度分别为 1% 和 4% 时, 其吸收峰位分别为 1421.3 cm^{-1} 和 1419.4 cm^{-1} . (2) CaCO_3 的 O—C—O 的面外弯曲振动谱带 (875.5 cm^{-1}) 的吸收峰位也向低波方向 (873.6 cm^{-1}) 发生了位移. 表明明胶与 CaCO_3 发生了相互作用使 O—C—O 基团的存在形式发生了变化^[2]. (3) 由明胶的红外光谱图可知, 1408

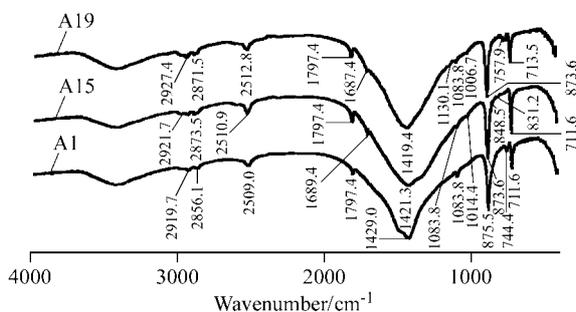


图8 不同基质中形成的碳酸钙晶体的红外光谱图

A1: 纯水; A15: 1%的明胶水溶液; A19: 4%的明胶水溶液

Figure 8 FT-IR spectra of CaCO_3 crystals formed in different matrix

A1: in water; A15: in 1% gelatin solution; A19: in 4% gelatin solution

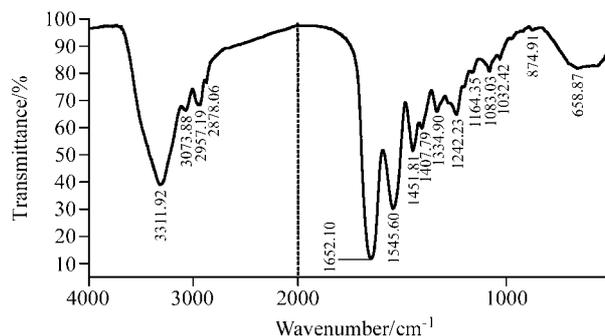


图9 明胶的红外光谱图

Figure 9 FT-IR spectra of gelatin

cm^{-1} 为羧基对称伸缩振动, 1652 cm^{-1} 为羧基的反对称伸缩振动, 而在图 8 中的 1689 cm^{-1} 处有羧基上羰基吸收峰, 说明部分羧基没有形成内盐, 1421 cm^{-1} 的峰说明有内盐形式存在的羧基, 而且明胶浓度增加, 吸收峰向短波方向位移. 表明 Ca^{2+} 与明胶分子中的 COO^- 的相互作用导致明胶主要吸收峰位的位移.

3 结论

(1) 明胶基质中形成的碳酸钙晶体的微观形态结构完全不同于纯水中形成的晶体结构, 明胶浓度对结晶形态、取向和主要元素 Ca, O, N 含量的影响较大, 表明明胶对碳酸钙晶体的形成具有调控和模板作用.

(2) 明胶大分子侧链的极性基团与 Ca^{2+} 离子的相互作用, 增加了溶液的局域过饱和度, 降低了碳酸钙结晶的成核活化能, 有利于晶体在大分子表面的形成. 同时, 明胶大分子和碳酸钙晶体的氢键作用、静电作用以及立体化学匹配等作用, 决定了晶体的成核取向、晶型以及结构形态. 因而, 明胶浓度不同, 晶体的微观形态结构不同.

(3) 通过改变基质浓度制备不同微观形态的碳酸钙/明胶复合材料, 方法可行.

References

- 1 Zhang, L.-J.; Liu, H.-G.; Feng, X.-S. *Chemistry Online* **2002**, 65, 50 (in Chinese).
(张立娟, 刘洪国, 冯绪胜, 化学通报(网络版), **2002**, 65, 50.)
- 2 Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhang, S.-Y.; Xie, F.-X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2001**, 17(4), 603 (in Chinese).
(谢安建, 沈玉华, 张胜义, 谢复新, 无机化学学报, **2001**, 17(4), 603.)
- 3 Meldrum, F. C.; Heywood, B. R.; Mann, S. *Science* **1992**, 257, 522.
- 4 Douglas, T.; Young, M. *Nature* **1998**, 393, 152.
- 5 Davi, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S. *Nature* **1997**, 385, 420.
- 6 Shenton, W. S.; Pum, D.; Sleytr, U. B.; Mann, S. *Nature* **1997**, 389, 585.
- 7 Yang, D.; Qi, L.-M. *Chemistry Online* **2002**, 65, 36 (in Chinese).
(杨冬, 齐利民, 化学通报(网络版), **2002**, 65, 36.)
- 8 Jennifer, N. C.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Deming, T. J.; Cha, J. N. *Nature* **2000**, 403, 289.
- 9 Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M. *Nature* **1999**, 398, 495.
- 10 Holmgren, S. K.; Taylor, K. M.; Bretscher, L. E.; Raines, R. T. *Nature* **1998**, 392, 666.
- 11 Lutolf, M. P.; Weber, F. E.; Schmoekel, H. G.; Schense, J. C.; Kohler, T.; Müller, R.; Hubbell, J. A. *Nature Biotechnol.* **2003**, 21, 513.
- 12 Lee, K. Y.; Peters, M. C.; Anderson, K. W.; Mooney, D. J. *Nature* **2000**, 408, 998.
- 13 Kniep, R.; Busch, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2624.
- 14 Yang, L.; Ma, X.-M.; Zhang, X.-Y.; Yang, X.-L.; Jiang, K.; Guo, Y.-M. *Chemistry* **2002**, 65, 101 (in Chinese).
(杨林, 马晓明, 张秀英, 杨小丽, 蒋凯, 郭玉明, 化学通报, **2002**, 65, 101.)
- 15 Yang, L.; Guo, Y.-M.; Wang, J.-J. *Chemistry* **2000**, 63, 64 (in Chinese).
(杨林, 郭玉明, 王健吉, 化学通报, **2000**, 63, 64.)
- 16 Guo, Y.-M.; Zhang, X.-Y.; Jiang, K.; Zhou, J.-G.; Hu, Z.-G.; Yang, X.-L.; Yang, L. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59(5), 755 (in Chinese).
- 17 (郭玉明, 张秀英, 蒋凯, 周建国, 胡志国, 杨小丽, 杨林, 化学学报, **2001**, 59(5), 755.)
- 18 Fang, W.-M. *Chemistry* **2000**, 63, 6 (in Chinese).
(方卫民, 化学通报, **2000**, 63, 6.)

(A0404226 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)