

自聚集在纳米金粒上的烷基硫醇单分子层的 NMR 弛豫时间研究

杨小蓉 王桐信 张德清 唐亚林* 李立璞 侯可悦

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

摘要 通过质子的自旋-晶格弛豫时间(T_1)、自旋-自旋弛豫时间(T_2)研究烷基硫基 $[X(CH_2)_nS-]$ 单分子层保护的纳米金粒中配体分子的运动. 本研究涉及两种典型配体: $CH_3(CH_2)_7SH$ 和 $Py(CH_2)_{12}SH$ 及该两配体的不同配比的混合配体. 实验监测了配体中不同位置的质子的 NMR 弛豫时间随空间距离及配体比例改变的变化情况. 不同位置的质子, 因主要影响因素的不同, 表现出各自特殊的运动特征. 配体与金粒配位后, 2, 3 位 T_1 , T_2 值减少, 1, 4 位 T_1 , T_2 值增加. 混合配体中 $Py(CH_2)_{12}SH$ 含量增加, 1, 2, 3 位 T_1 , T_2 值都会减小; 而 4 位 T_1 值减小, T_2 值却增加; 不同位置 T_1 , T_2 值变化快慢有别. 2 位因其特殊位置, 在配体配比 $Py/C_8 = 1/1$ [Py 代表 $Py(CH_2)_{12}SH$, C_8 代表 $CH_3(CH_2)_7SH$] 时, 分子运动最自由. 实验结果显示 T_1 总是大于 T_2 , 这说明配体处于低频运动区.

关键词 烷基硫基单分子层, 纳米金粒, NMR 弛豫时间, 配体分子运动

NMR Relaxation Times of Alkanethiol Monolayer Self-assembling on Nano-scale Gold Particles

YANG, Xiao-Rong WANG, Tong-Xin ZHANG, De-Qing

TANG, Ya-Lin* LI, Li-Pu HOU, Ke-Yue

(Molecular Science Centre, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The motion of alkanethiol ligand molecules self-assembling on nano-scale gold particles was studied by measuring the spin-lattice relaxation time (T_1) and spin-spin relaxation time (T_2). Two types of ligands, $Py(CH_2)_{12}SH$ and $CH_3(CH_2)_7SH$ as well as their mixtures of different ratio are employed in this work. NMR relaxation times of four protons at different positions versus steric effect and mixing proportion in ligand mixtures were monitored. Due to different influences of various factors, each of these protons show different motion characteristics. For the ligands connected with Au particle, NMR T_1 and T_2 at position 2 and 3 decrease whereas those at position 1 and 4 increase. For the mixed ligands, with increasing of $Py(CH_2)_{12}SH$ content, T_1 and T_2 at position 1, 2, 3 and T_1 at position 4 decrease, while NMR T_2 at position 4 increases. However, protons at different positions have different T_1 and T_2 variation speeds. The proton at position 2, due to its special location, has the largest flexibility in the motion with ligands mixing ratio $Py/C_8 = 1/1$ [Py represents $Py(CH_2)_{12}SH$; C_8 represents $CH_3(CH_2)_7SH$]. The experimental results also show that T_1 is always greater than the corresponding T_2 , which indicates that ligands is in low frequency motion region in the system investigated.

Key words alkanethiol monolayer, nano-scale gold particle, NMR relaxation time, motion of ligand molecule

受烷基硫基 $[X(CH_2)_nS-]$ 保护的纳米金粒因其独特的物理、化学特性近来倍受关注. 这种体系容

* E-mail: tangyl@infoc3.icas.ac.cn

Received January 15, 2002; revised March 19, 2002; accepted June 4, 2002.

易形成单分子层紧密包裹的有序结构,是一种在空气中稳定,易溶于极性和非极性有机溶剂的纳米材料.体系通常比较稳定,但是在大气中,在波长为 254 nm 的紫外光照射下,臭氧能使体系单分子层 $[-S(CH_2)_{10}COOH]$ 发生光化学氧化,生成硫酸根而脱离金粒^[1].合成时,选择不同链长的烷基硫醇分子,能够获得不同粒径的单分子层体系.通过交换取代反应^[2,3]以及胺基、酯基耦合^[3,4]可以用其它烷基硫醇功能配体对自聚集单分子层(SAMs)进行改性,还可以形成混合单分子保护层^[5,6].

具有 $-SH$ 的有机分子能够自发地被吸附在 Au 的表面,形成有序的单分子层(SAMs)^[7,8].由于它在基础研究和表面工程中非常重要而被广泛研究.在基础研究中可以为表面相互作用(例如吸附或分子识别^[9])提供底物. X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜和原子力显微镜研究表明 $-SH$ 末端基以共价键与 Au 表面相连接^[10,11];在应用方面,通过 SAMs 表面基团的氧化还原中心(异硫氰酸基)的选择性连接,用于发展生物传感器^[12]. Michael 等^[13]曾用电化学分析和红外反射吸收光谱(IRRAS)方法研究了 Au 薄片和 Au 粒上单分子层结构的差异及表面特征的差异.结果表明两种单分子层排列都比较有序,但相对 Au 薄片而言,后者排列较无序并且金粒表面具有密度特别高、可扰乱单分子层包裹和取向的梯级位置(step site); Sarathy 等^[14]用 TEM 成像形象化其形状和大小,结果显示纳米金具有有序的二维结构.

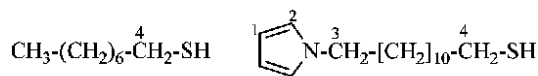
NMR 弛豫表征分子运动,是研究 Au 粒和配体,配体和配体之间相互作用对分子运动影响的一种有效方法.但是,迄今为止,用 NMR 进行单分子层配体运动的研究还相对较少,Hostetler 等^[15]曾用 NMR 对单分子层结构进行过表征,监控了反应的进度,发现不同位置的速度不同,但反应机制、路径一样,位阻大的配体反应速度较慢、长链配体取代短链配体较容易.本文拟采用 NMR 方法,通过对纯配体、纯单分子层保护金粒中配体、混合单分子层保护金粒中配体的 1H 弛豫时间的测定来研究配体分子在上述不同体系中的运动,力图获得有关金粒与配体、配体与配体之间相互作用的信息.

1 实验部分

1.1 样品及 NMR 实验

样品的合成参照 Mathias 等^[16]的方法. 8 种样品的名称及混合配体中的不同配体的比例列于表 1.

#1, #2 为未与金粒作用的配体, #3, #4 为连上金的配体, #5, #6, #7, #8 样品中与金粒配位的为混合配体,它们是 #1, #2 两种配体以不同配比混合形成的. #1, #2 配体的分子式分别为: $CH_3-(CH_2)_7SH$ 和 $Py-(CH_2)_{12}SH$, 这里 Py 为吡咯环. #1, #2 的结构式分别为:



样品装在 5 mm 核磁共振样品管中,用氘代氯仿作溶剂,氘代氯仿中氘核含量为 99.5%. 1H NMR 实验在 Bruker DMX-300 NMR 谱仪上进行, 1H 的共振频率是 300.13 MHz,累加 8 次. 1H NMR 自旋-晶格弛豫时间(T_1)用反转回波法测定,自旋-自旋弛豫时间(T_2)用自旋回波法测定.作为示例,图 1 为金粒与混合配体配位的样品,其中 $Py/C_8 = 2/1$ 的核磁共振谱,图 2 示出了混合配体连上金后体系的一个模型.

表 1 实验中所用样品

Table 1 Samples used in the experiment

编号	#1	#2	#3	#4
样品中配体	C_8SH	$Py-C_{12}SH$	C_8S-Au	$Py-C_{12}S-Au$
编号	#5	#6	#7	#8
样品中配体	$(Py/C_8)-Au$	$(Py/C_8)-Au$	$(Py/C_8)-Au$	$(Py/C_8)-Au$
配体比例	6/1	2/1	1/1	1/10

Py 代表 $Py-(CH_2)_{12}SH$ 配体, Py 是吡咯环; C_8 代表 $CH_3-(CH_2)_7SH$ 配体.

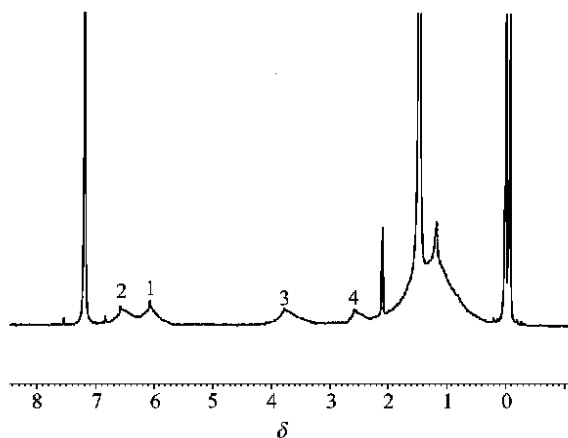


图 1 $Py/C_8 = 2/1$ 的核磁共振谱

(谱线上的数字 1~4 与结构式中编号相对应,代表不同位置的质子)

Figure 1 NMR Spectrum for $Py/C_8 = 2/1$

(Numbers above spectrum line 1~4 correspond to the numbers in structural format and stand for protons at different position)

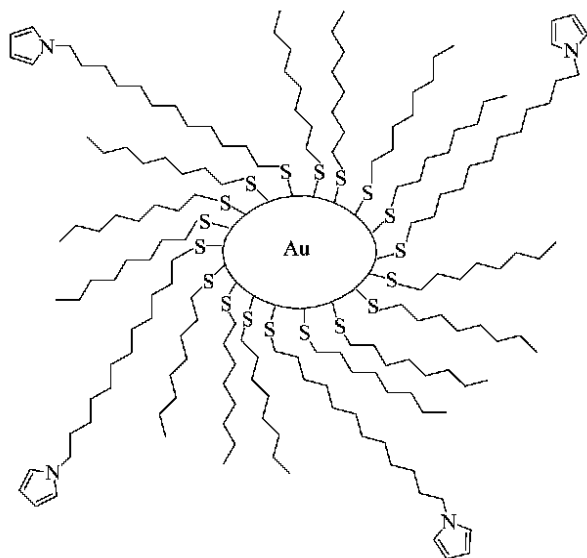


图2 混合配体连上金后体系的一个模型

Figure 2 The model of ligand mixture connected with Au

1.2 峰的归属

文献[17~19]的研究表明吡咯衍生物中 $^1\text{H} = 6.05 + Z_{11}$, $^2\text{H} = 6.62 + Z_{12}$, 其中 ^1H , ^2H 分别代表结构式中 1, 2 位 H 的位移, Z_{11} , Z_{12} 分别代表 N 上 H 被取代后, 取代基引起 1, 2 位 H 化学位移的变化. 基于上述结果, 可以将本文图 1 中位移为 6.584 的峰归属为 2 位上的 H, 即吡咯环上与 N 相连的 CH 上的 H; 位移为 6.079 的峰可以归属为 1 位上的 H, 即吡咯环上离 N 较远的 CH 上的 H. 文献[20]表明位移为 3.786 的峰为 3 位的 H, 即直链上与 N 相连的 CH_2 上的 H; 位移为 2.554 的峰为 4 位的 H, 即直链上与 S 相连的 CH_2 上的 H, 这与本实验结果相同.

2 结果与讨论

实验结果如表 2 所示. 自聚集单分子层的每一个 ^1H NMR 自旋-晶格弛豫时间和自旋-自旋弛豫时间都是通过单指数拟合而获得(拟合误差小于 10%). 表 2 中显示了 $T_1 > T_2$, 这说明我们所研究的体系分子运动处于低频运动区. 纳米金粒的直径约为 2~3 nm^[3,5,6,16], 包含有 3000 多个金原子, 外面的烷基硫基保护层有大约 100 个分子^[3,5,6]. 因而, 这是一个相当于分子量很大的聚合物大分子体系, 其运动特性类似于聚合物大分子, 因此, 整个微粒处于低频运动区. 而对于配体, 它们受整个体系、金粒和配体间相互作用的影响, 整个微粒低频运动的限制, 金粒的化学吸附限制配体远离, 使得配体间作用

加强而阻碍其运动, 它们只可能以低频运动为主. 从表 2 可知, #1, #2 与 #3, #4 相比, 与金粒配位后, 配体上的 2, 3 位质子的 T_1 , T_2 减少, 1, 4 位的 T_1 , T_2 增加, 这主要是因为 Au—S 键的形成^[10,11] 使配体连结在金粒周围所造成的. ^1H 的弛豫时间很短, 而且由于 ^1H 处于配体分子外围, 受外界影响较大, 相对来说, 一个配体分子内相互作用对 ^1H 弛豫显得不很重要, 因而 ^1H 弛豫时间主要由配体分子间相互作用来决定. 体系在溶液中的行为类似于聚合物大分子, 其弛豫过程与体系的大小、翻转相关时间、体系的形状、体系内部的运动、配体内的相互作用、配体间的相互作用等等因素有关. 但配体质子之间的相互作用主要是偶极-偶极相互作用, 其 T_1 , T_2 都与核自旋的偶极-偶极相互作用相关^[21,22], 这种相互作用取决于两核之间的距离 r , 与 r^{-3} 成比例. 可以通过偶极相互作用的变化而引起 T_1 , T_2 弛豫时间的变化来获得分子运动的信息. 两核间距离越小, 分子链运动越慢, H—H 偶极-偶极相互作用越强, T_1 , T_2 值就越小; 反之, 则越大. 对于自旋为 1/2 的粒子, 弛豫速率表达式为^[23]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{r^6} \left[\frac{c}{1 + \frac{2}{\omega_0^2} c^2} + \frac{4}{1 + 4 \frac{2}{\omega_0^2} c^2} \right] \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \frac{\hbar^2}{r^6} \left[3c + \frac{5c}{1 + \frac{2}{\omega_0^2} c^2} + \frac{2c}{1 + 4 \frac{2}{\omega_0^2} c^2} \right] \quad (2)$$

是旋磁比, r 是两核之间的距离, ω_0 是核运动的 Larmor 频率, c 是运动的相关时间, c 与温度遵循 Arrhenius 关系. 本实验中温度一定, c 可认为基本不变. 由式 (1), (2) 两式可知 T_1 , T_2 与核间距离 r^6 成正比.

金粒的存在加强了对分子链的吸引, 使得配体只能在金粒表面作有序排列^[13], 核间距离减小, 运动受限, T_1 , T_2 减少, 如 2, 3 位的 T_1 , T_2 实验结果所示(这种弛豫特征与一般聚合物相似^[21,22]). 4 位的 T_1 , T_2 在自由状态时可能还受到具有孤对电子的 S 核存在的影响, 运动受限, T_1 , T_2 较小. 配体连上金后, 有序排列使得分子间核间距离减小, 质子运动受限, 但是, 主导因素是孤对电子受金的吸引而偏向金, 这依次引起 C 的电子偏向 S, C—H 共用电子对偏向 C, 从而减小了 C 对 ^1H 的束缚, 质子运动更自由, 所以 4 位 T_1 , T_2 值增加. 同时, 配体连上金后, 配体分子的有序排列使处于单分子层末端基外围的 1 位之间相隔较远, 相互作用减小, 运动自由, 1 位 T_1 , T_2 值增加. 从表 2 可以看出 1, 2, 4 位的 T_1

表 2 配体中与碳核相连的质子的弛豫时间

Table 2 NMR relaxation times of proton connected to C nuclear in ligand

编号	峰位移 ()							
	6.079 (1)		6.584 (2)		3.786 (3)		2.554 (4)	
	T_1 /s	T_2 /s	T_1 /s	T_2 /s	T_1 /s	T_2 /s	T_1 /s	T_2 /s
1							2.76	0.243
2	3.207	0.592	3.794	1.589	1.46	0.175	2.106	0.597
3							4.422	3.975
4	3.227	0.841	1.643	0.157	1.07	0.015	4.744	3.987
5	3.431	1.539	1.351	0.304	1.221	0.107	4.745	4.197
6	4.227	1.207	3.038	0.553	1.36	0.107	4.866	4.052
7	4.369	2.043	3.634	1.021	1.362	0.121	4.933	4.078
8	4.418	2.08	2.609	0.702	1.3	0.121	4.696	3.271

化学位移后括号中的数字与结构式中表示质子位置的数字含义相同. (1) 位代表吡咯环上离 N 较远的 CH 上的 H, (2) 位代表吡咯环上与 N 相连 CH 上的 H, (3) 位代表直链上与 N 相连 CH₂ 上的 H, (4) 位代表直链上与 S 相连 CH₂ 上的 H.

值明显比 3 位的 T_1 值大, 对 1, 2 位 T_1 值而言, 主要是末端基的运动较自由造成的, 4 位除受配体分子间的相互作用外, 还与金粒的相互作用较强有关. 与金粒的相互作用较强, 使得 C—H 异核间作用减弱, 运动较自由, 4 位 T_1 值较大.

图 3(a) 示出了 T_1 值随配位配体中 PY 含量变化的关系. T_1 受自扩散作用的影响, 平均了小微区内的信息, 其值大小主要与核的局部环境有关, 对分子链大范围内的相对高频运动灵敏. 从图 3(a) 和表 2 可以看出混合配体上的 1, 2, 3, 4 位的 T_1 值随着 PY 含量的增加而减小, 这与 PY 分子量较 C₈ 大有关. 由于 PY 分子量较大, 随着混合配体中 PY 含量的增加, 链间相互作用增强, 运动受限, T_1 值减小. 而且随着 PY 含量的增加, PY 链末端基相隔接近, 相互作用增强, 当 PY 链较长时, 可能发生末端基的轻微缠绕^[13, 21, 22], 运动受限, T_1 值减小. 与 1, 2 位的 T_1 值随 PY 含量变化情况相比, 3, 4 位 T_1 值受两种配体的相对比例的改变影响较小, 这表明较大微区内 PY 配体的引入及引入多少对配体中直链部分质子的弛豫时间的影响不大. 虽然 PY 分子量较 C₈ 大, 随着混合配体中 PY 含量的增加, 链间相互作用增强, 运动受限, T_1 值减小. 但是这种相互作用受金粒对配体链的强吸引而分散, 所以配体上离金粒越近的质子, 其 T_1 值受 PY 增加、分子量增大所减少的程度越小.

图 3(b) 示出了 T_2 值随配位配体中 PY 含量变化的关系. 质子的 T_2 弛豫时间对相对慢的转变运动

(即链的低频运动) 灵敏, 不受自旋扩散相互作用的影响, 可提供较宽范围和链在小范围微区内的信息. 吡咯环中电子的非定域性使得质子间的耦合较大, 而且这种偶合作用还与空间结构有关. 图 3(b) 示出了随 PY 含量增加, 1, 2, 3 位的 T_2 值减小, 但 3 位的 T_2 值变化不明显, 4 位的 T_2 值却是增加的. 1, 2, 3 位变化趋势、变化速度和变化原因与它们各自的 T_1 值相似. 3 位的 T_2 值变化不明显, 可能是在小范围微区内, PY 链较多时, 空阻效应影响较突出所致^[15, 24]. 当 C₈ 含量较高 PY 相对较少时, PY 末端基间距离相隔较远, 链间自由体积改变的影响可忽略^[22]. 随着 PY 含量增加, PY 链接近, 自由体积的减少将是影响分子运动的一个重要因素, 此时由于 C₈ 对 PY 配体之间的穿插, 使 PY 直链[CH₂]₁₂所处环境的自由体积显著减少, 位于直链[CH₂]₁₂上的 3 位质子, 运动受限, T_2 值减小. 但是由于吡咯环刚性基团体积较大, 随着 PY 含量增加, PY 链接近, 空阻效应较强烈, 3 位质子直接与吡咯环的 N 原子相邻, 对这种空阻效应反应灵敏, 这种空阻效应导致 PY 链相互间距离增加, 相互作用减弱, 运动更加自由, T_2 值增加. 上述两种因素的相互抵消, 使 3 位 T_2 值变化不明显. 对 4 位 T_2 值而言, 除受上述因素作用外, 在小范围微区内, 金粒对 C 核的作用占主导作用, 4 位碳距 S 最近, 即络合体系中其质子距金粒最近, 所以金粒对 4 位 C 核的作用最强, 这种作用导致 C—H 异核间作用减弱, 质子运动更加自由. 4 位的 T_2 值增加.

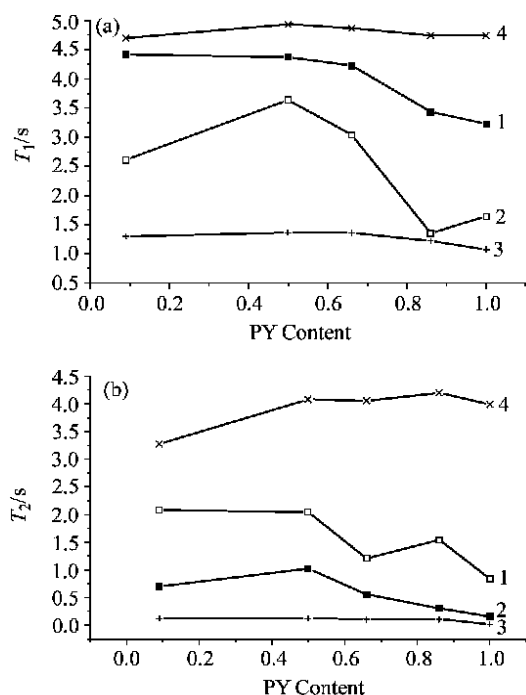


图3 T_1 , T_2 值随 PY 含量变化的关系
(1~4 代表不同位置上的质子)

Figure 3 T_1 , T_2 versus the content of PY
(1~4 Stand for protons at different position)

由图 3 还可看出,就我们的实验样品而言,当配体配比 $\text{PY} : \text{C}_8 = 1 : 1$ 时,2 位的 T_1 , T_2 值最大.这可能是 2 位所处的特殊位置造成的.它位于多电子的末端基吡咯环上,与具有孤对电子的 N 直接相连,受 N 的影响较大.当 PY 含量较少时,PY 与金粒的相互作用是主要因素,随着 PY 含量增加,吡咯环与具有吸电子能力的金相互作用增加,减小了具有部分负电荷的 N 对吡咯环上与之相邻 C 上 H 的束缚,C—N 作用增强,2 位 C—H 相互作用减弱,质子运动自由, T_1 , T_2 值增加.随着 PY 含量进一步增加,末端基逐渐靠近,PY 链间相互作用逐渐增强成为主要影响因素,运动受限, T_1 , T_2 值减小.当配体配比 $\text{PY} : \text{C}_8 = 1 : 1$ 时, T_1 , T_2 值达到一个极大值.

3 结论

本文通过研究核磁共振质子弛豫时间来研究烷基硫醇单分子层保护纳米金粒中配体分子在氘代氯仿溶剂中的运动.对于两种配体: $\text{Py}(\text{CH}_2)_{12}\text{SH}$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$,分别测定其连上金前后的 T_1 , T_2 发现:配体与金纳米粒子配位后,2,3 位 T_1 , T_2 值由于受金粒的吸附发生聚集而减小,运动受限, T_1 , T_2

减小.与 S 核最近的 4 位和处于末端基外围的 1 位 T_1 , T_2 值增加,运动更加自由.将该两配体按不同比例进行混合后与金粒配位,分别测定两种配体在不同配比时的 T_1 , T_2 .在较大微区中,随着 PY 含量的增加,1~4 位的 T_1 值都减小,但是变化速度不同.大分子量的 PY 引入,吡咯环电子离域性和末端基接近造成 1,2 位的 T_1 值减小较快;大分子量 PY 的引入造成相互作用的增加,但这种增加受金粒对配体链的强吸引而分散,所以配体上离金粒越近的质子,其 T_1 值受 PY 增加,分子量增大所减少的程度越小,实验结果表明 3,4 位的 T_1 值减小较慢.在小范围微区中,大分子量 PY 引入和末端基接近也使 1,2,3 位的 T_2 值减小,但 3 位变化不明显,由于其质子与吡咯环上 N 原子直接相邻,空阻效应影响较突出,随 PY 含量增加,空阻效应增大, T_2 值增大.3 位的 T_2 值随混合配体比例变化不明显就是大分子量 PY 引入使分子链间作用增强 T_2 值减小和空阻效应增大使 T_2 增大两种因素综合作用造成的.

金粒对距离最近的 4 位 C 核作用最强,使 C—H 相互作用减小,所以 4 位质子 T_2 值增加.

当配体配比为 $\text{PY} : \text{C}_8 = 1 : 1$ 时,位于末端基吡咯环上与 N 直接相连的特殊位置 2 位质子 T_1 , T_2 值达到一个极大值.

实验结果还显示了 T_1 总是大于 T_2 的,这说明本文所研究体系中配体处于低频运动区,金粒的化学吸附限制配体远离,使得配体间作用加强而阻碍其运动,它们只可能以低频运动为主.

References

- Nicholas, J. B.; Rachel, E. R.; Sherry, K.; Graham, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4089.
- Michael, J. H.; Allen, C. T.; Royce, W. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- Allen, C. T.; David, E. C.; Royce, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7081.
- Allen, C. T.; Michael, J. H.; Emily, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845.
- Michael, J. H.; Stiphen, J. G.; Jennifer, J. S.; Royce, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212.
- Roychelle, S. I.; Michael, J. H.; Royce, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9175.
- Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- Ulman, A. In *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, MA, **1991**.

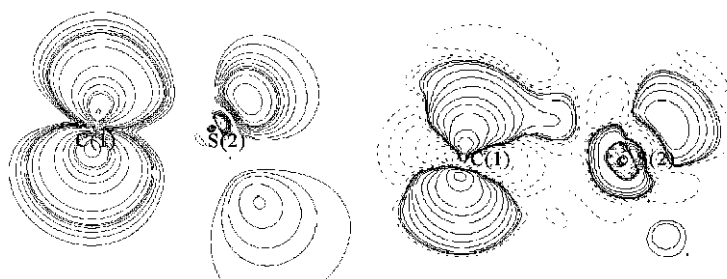
- 9 Sun, L. ; Crooks, R. M. ; Ricco, A. J. *Langmuir* **1993**, 9, 1775.
- 10 Huang, X.-H. ; Huang, H.-Z. ; Wu, N.-Z. ; Hu, R.-S. ; Zhu, T. ; Liu, Z.-F. *Surf. Sci.* **2000**, 459, 183.
- 11 Liu, J.-F. ; Zhang, L.-G. ; Gu, N. *Thin Solid Films* **1998**, 327 ~ 329, 176.
- 12 Katz, E. ; Riklin, A. ; Willner, I. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 354, 129.
- 13 Michael, O. F. ; Mark, T. M. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 488, 125.
- 14 Sarathy, K. V. ; Narayan, K. S. ; Kim, J. ; Jeffrey, O. W. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 543.
- 15 Michael, J. H. ; Allen, C. T. ; Royce, W. M. *Langmuir* **1999**, 15, 3782.
- 16 Mathias, B. ; Merryl, W. ; Donald, B. ; David, J. S. ; Robin, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- 17 Brugel, W. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Chemical Structure*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1967**.
- 18 Dischler, B. Z. *Naturforsch* **1965**, 20a, 888.
- 19 Abraham, R. J. ; Bernstein, H. J. *Can. J. Chem.* **1959**, 37, 1056.
- 20 Pretsch, E. ; Clerc, T. ; Seibl, J. ; Simon, W. In *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2nd Edn, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1991**.
- 21 Mao, S.-Z. ; Zhang, X.-D. ; Dereppe, J.-M. ; Du, Y.-R. *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 264.
- 22 Charlesby, A. ; Jaroszkiewicz, E. M. *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 55.
- 23 Abragam, A. In *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1948**.
- 24 Allen, C. T. ; Michael, J. H. ; Cynthia, T. K. ; Royce, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1906.

(A0201156 SHEN, H. ; DONG, H. Z.)

Topological Studies on the C—S Bond of S-Ylide Compounds

ZENG, Yarr-Li; ZHENG, Shi-Jun; MENG, Ling-Peng

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1564

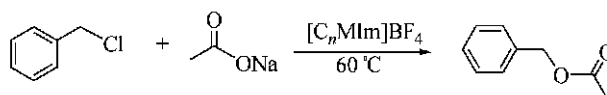


The C—S bond characters in S-ylide-like radical and S-ylide is similar, σ -bonds exist in both types of two ylide compounds. However, there are two electrons in the σ bond of S-ylide, while there is only one electron in the σ bond of S-ylide-like radical.

Catalytic Synthesis of Benzyl Acetate from Sodium Acetate and Benzyl Chloride in Room Temperature Ionic Liquid

GU, Yarr-Long; YANG, Hong-Zhou; DENG, Yarr-Quan

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1571

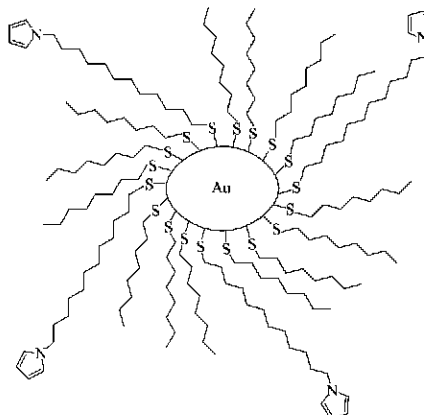


The synthesis of benzyl acetate by sodium acetate and benzyl chloride was investigated in various 1,3-dialkylimidazolium and alkylpyridium ionic liquids at 60 °C. The benzyl acetate yield was as high as 90 % with > 99 % purity by using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid as solvent and catalyst.

NMR Relaxation Times of Alkanethiol Monolayer Self-assembling on Nano-scale Gold Particles

YANG, Xiao-Rong; WANG, Tong-Xin; ZHANG, De-Qing; TANG, Yarr-Lin; LI, Li-Pu; HOU, Ke-Yue

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1575

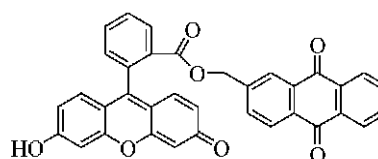


Two kinds of ligands, $\text{Py}-(\text{CH}_2)_{12}\text{SH}$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{75}\text{H}$ as well as their mixtures of different mixing proportion, which self-assembling on nano-scale gold particles are studied by the measurement of NMR relaxation times of protons. NMR relaxation times of four protons at different position versus steric effect and mixing proportion in ligand mixtures are obtained.

Photophysical Properties of Fluorescein Derivatives on TiO_2 Colloid

ZHANG, Hai-Ping; ZHOU, Yarr-Lin; ZHANG, Marr-Hua; SHEN, Tao; LI, Yarr-Liang; ZHU, Dao-Ben

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(9), 1581



FL-AQ

The interactions of the model compound (FL4) or diad (FL-AQ) and TiO_2 colloids were studied. The mechanism of the photoinduced electron injection was also discussed through ESR spectra.