

线团-刚棒-线团三嵌段分子有序纳米结构的自组装

田立荣¹, 钟克利¹, 陈 铁^{1,2}, 金龙一^{1*}

(1. 长白山生物资源与功能分子教育部重点实验室, 延边大学理学院化学系, 延吉 133002;

2. 元素有机化学国家重点实验室, 南开大学, 天津 300071)

摘要: 目前, 在纳米科学和仿生化学等方面的一个非常吸引人的课题是构建一种新颖的、复杂的大分子或超分子体系, 并通过设计连接有机嵌段单元使其具有很好的形状和功能。在线团-刚棒-线团三嵌段分子体系中, 刚棒嵌段的各向异性和连接嵌段的微相分离作用导致分子自组装形成各种有序聚集体, 并且通过改变柔性链体积分数、分子长度、柔性链横截面积、刚棒中心侧链、刚棒形状等参数可以调控其自组装的聚集形态。本文详细总结了各种参数对线团-刚棒-线团三嵌段分子自组装结构所产生的影响, 探讨了这些参数与构建超分子结构之间的关系, 对今后设计合成具有自组装功能的分子具有指导性意义。

关键词: 线团-刚棒-线团三嵌段分子; 自组装; 超分子; 纳米结构; X-ray 衍射

具有纳米尺寸的超分子材料在仿生化学、材料科学和催化化学等方面显示出多种功能性, 合理地设计分子和调节分子间的相互作用, 例如氢键、给体-受体作用、 π - π 堆积作用和可逆的金属配体作用等等, 可以得到不同的纳米结构^[1~4]。自组装的分子如液晶^[5,6]、嵌段共聚物^[7~9]、氢键复合物^[10~12]和配位聚合物^[13~16]等, 已经作为先进的功能材料被广泛的研究。目前, 利用刚棒构筑单元构建具有完好形状和尺寸的超分子结构由于表现出新颖的光、电特性^[17~20], 因此已成为有机材料化学一个重要的研究课题。

含有刚柔嵌段的刚棒-线团体系是构建完好超分子结构的良好选择^[21,22]。刚棒-线团(rod-coil)体系一般由两部分组成: 一是刚性部分, 多由苯环、双键、三键通过醚键、酯键或直接相连而成, 由于可以形成共轭的 π 键, 因此, 这部分不易弯曲, 形成刚性棒; 二是柔性部分, 一般由多个烷基或烷氧基链组成, 由于分子间以单键相连, 可以自由旋转, 因此这部分极易弯曲, 形成柔性链。一个刚性棒和一个柔性链连接形成二嵌段分子(AB 二嵌段分子), 一个刚性棒和两个柔性链连接形成三嵌段分子(包括 ABA、ABC 三嵌段分子)。刚棒-线团分子间存在多种作用力: 如刚棒基元的 π - π 堆积作用, 柔性嵌段与刚性嵌段的微相分离作用以及柔性链之间的排斥作用等等。由于分子中坚硬的刚棒和柔软的线团是两个性质相反的嵌段, 因此, 这两部分对分子的堆积和超分子结构的热力学稳定性具有很大的影响。为了平衡这些竞争的嵌段, 通过改变刚棒对线团的体积分数可以使刚棒-线团分子自组装成各种超分子结构^[23~26]。而嵌段的类型和相对长度的细心选择也可以形成不同的超分子结构^[27~31]。

本文详细地总结了改变柔性链体积分数、分子长度、柔性链横截面积、刚棒中心侧链、刚棒形状等参数对线团-刚棒-线团三嵌段分子自组装结构所产生的影响, 探讨这些参数与构建超分子结构之间的关系, 对今后设计合成具有自组装功能的分子具有指导性意义。

1 ABC 三嵌段分子(在 AB 二嵌段分子中引入疏水链)

如果用化学方法在刚棒的一端引入疏水链, 那么不相容的嵌段会发生相分离, 导致有序相的形成。与 AB 二嵌段分子相比, ABC 三嵌段分子自组装形成具有更高界表面的超分子结构。例如, 以 22 个环氧乙烷(EO)为柔性链的 AB 二嵌段分子 **1** 展示出各向同性的液体^[32], 而与其含有相同聚环氧乙烷(PEO)

收稿: 2011-01-15; 修回: 2011-04-08;

基金项目: 南开大学元素有机化学国家重点实验室开放课题(201002); 吉林省自然科学基金面上项目(20115225);

作者简介: 田立荣(1984-), 女, 吉林人, 吉林省延边大学在读硕士, 主要从事超分子自组装、高分子合成方面的研究;

* 通讯联系人: 0433-2733045, E-mail: lyjin@ybu.edu.cn; tchen@ybu.edu.cn.

柔性链,刚棒另一端引入二十二烷基的 ABC 三嵌段分子 **2** 却展示了一个六方柱状中间相^[29],随后转变为球状胶束结构,而且刚棒部分都堆积成双分子层状结构(见图 1)。考虑到二嵌段分子 **1** 在加热后仅仅是各向同性的液体,因此这种相结构的变化说明烷基的疏水作用力在分子自组装中起到了重要的作用。

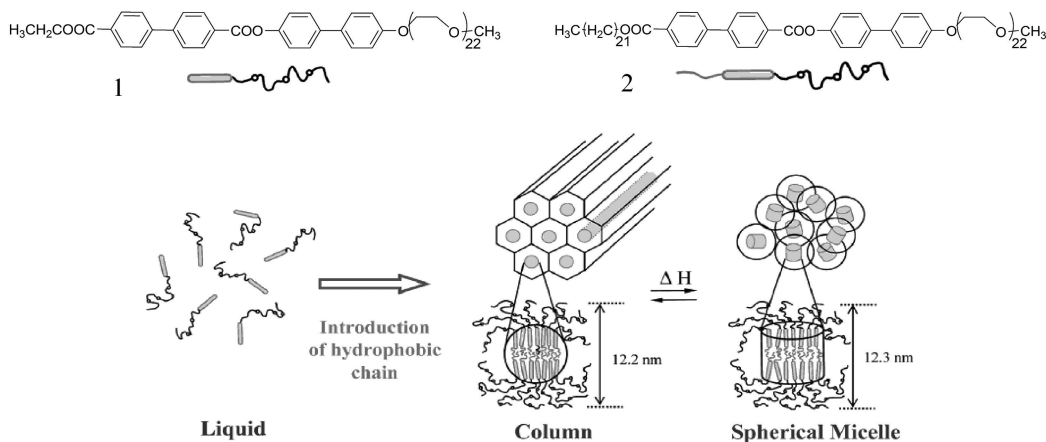


图 1 刚棒-线团分子通过疏水作用力引入中间相的图示

Figure 1 Illustration of the induction of the mesophase in rod-coil molecules through hydrophobic force

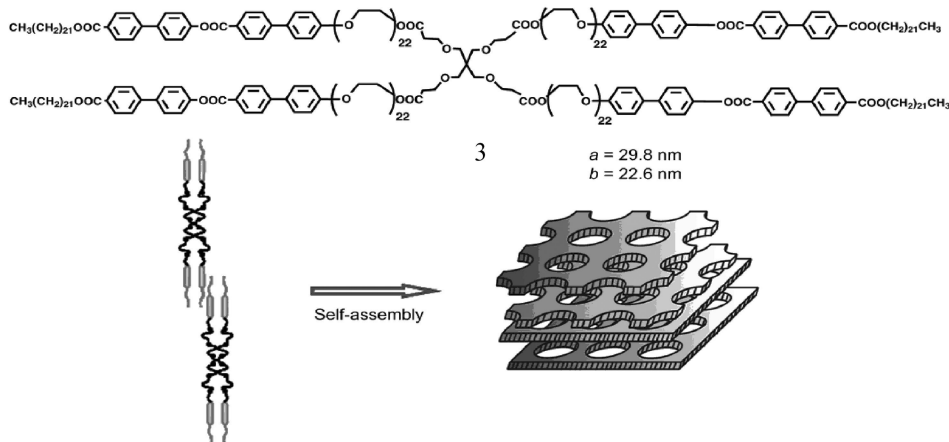


图 2 分子 **3** 自组装成四方穿孔层状结构

Figure 2 Self-assembly structures of molecule **3** into the tetragonal perforated lamellar structure

调控超分子纳米结构的另一种方法是对 ABC 三嵌段分子的末端柔性链进行捆绑,使其成为一个具有特殊体积分数的四分支的三嵌段分子^[32],这种捆绑改变了 ABC 三嵌段分子中柔性嵌段的熵贡献。与单体 **2** 相比,末端 PEO 链被修饰的四聚物 **3** 由于柔性链被共价键限制,结果形成了一种新颖的四方穿孔层状超分子纳米结构,它是一种介于层状相和柱状相之间的中间相(见图 2)。这种超分子结构是由刚棒嵌段组成层状部分,而孔被二十二烷基链填充,以 AB-BA 顺序按四方排列。与分子 **2** 的相行为比较,分子 **2** 的刚棒嵌段融化之前,PEO 链有充足的自由体积形成 2-D 的六方柱状相,然而,由于分子 **3** 在一个中心点上连接四个 PEO,减少了柔性链的自由运动,削弱了刚棒嵌段形成大表面积柱状相的能力,从而只形成表面积较小的穿孔层状结构。

2 ABA 三嵌段分子中,改变柔性链的体积分数

刚棒两端连有相同柔性嵌段的三嵌段分子,比柔性链体积分数相同的二嵌段分子更容易形成大表面积的液晶结构。例如,体积分数 $f_{oil}=0.47$ 的三嵌段分子 **4**,自组装形成双连续立方体结构^[32],而增加体积分数的分子 **5**,形成六方柱状结构。更显著的是,带有长柔性链(9~21 个 EO 单元)的分子先形成非球

的扁平聚集体,然后自发聚集成一个体心四方相(见图3)。这种独特的相行为主要是由刚棒嵌段的各向异性以及长轴方向的微相分离导致的。刚棒嵌段排列成曲棍球状形成扁平的胶束,这种更紧密的堆积可以形成 3-D 四方相而不是立方相。这些结果说明,在某一柔性链体积分数下,刚棒的两端引入柔性链会形成体心四方的胶束聚集体。

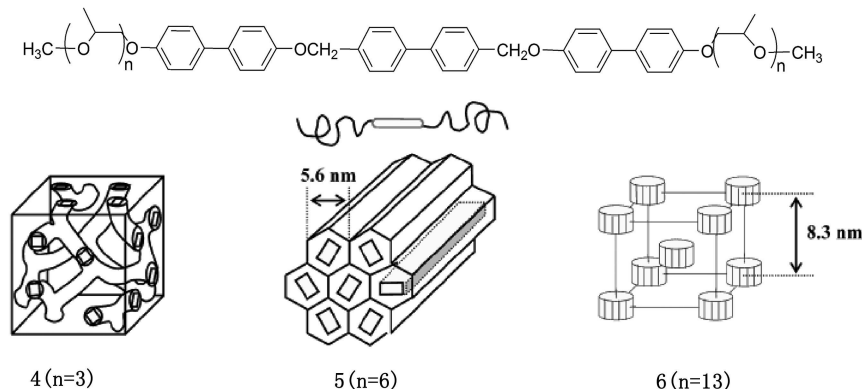
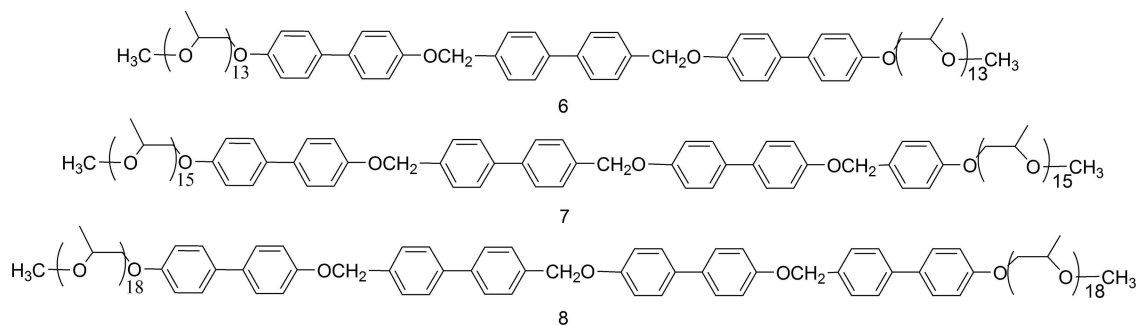


图 3 ABA 线团-刚棒-线团三嵌段分子 4~6 的自组装结构

Figure 3 Self-assembly structures of the ABA coil-rod-coil triblock molecules 4~6

3 ABA 三嵌段分子中,保持刚棒体积分数恒定的情况下,改变分子长度

在保持刚棒体积分数恒定的情况下,改变分子长度可以调整 ABA 三嵌段分子的超分子结构。例如具有恒定体积分数($f_{rod}=0.22$)的刚棒-线团分子 6~8(见图示 1),它们自组装结构的变化是由分子长度引起的。基于三个联苯组成的分子 6 展示了四方相,具有更长分子长度的分子 7,在低温液晶相自组装成蜂窝层状结构^[32],而在高温液晶相形成 3-D 四方相(见图 4)。进一步延长分子长度的分子 8,由于分子长度的增加,抑制了 3-D 四方相的形成,仅形成蜂窝状的层状相。这些结果暗示随着分子长度的增加,分子的自组装由 3-D 的四方结构转变成穿孔的蜂窝状结构,向表面积较小的结构转变。有趣的是,这些结构的转变也可通过改变温度来实现。所以,改变温度与改变分子长度对超分子结构的影响是相似的。



图示 1/Scheme 1

图 4 线团-刚棒-线团分子 7 自组装成 3-D 六方蜂窝状结构和 3-D 体心四方结构

Figure 4 Self-assembly of 7 into 3-D hexagonal honeycombs and 3-D body centered tetragonal structure

4 ABA 三嵌段分子中,保持柔性链体积分数恒定,改变柔性嵌段的横截面积

保持刚棒嵌段相同而改变柔性链结构也可以调节聚集体的结构。例如,分子 **6** 和 **9** 具有相同的柔性链体积分数($f_{oil}=0.78$)和刚棒嵌段,但是具有不同的柔性链,即聚环氧丙烷(PPO)和聚环氧乙烷(PEO)柔性链(见图 5)。与 PPO 柔性链相比,PEO 柔性链由于缺少侧甲基而具有更小的横截面积,带有 PPO 嵌段的分子 **6** 展示了一个晶态熔融转变,然而,带有 PEO 柔性嵌段的线团-刚棒-线团分子 **9** 展现了两个晶态转变(定义为 k_1 和 k_2),在 k_1 态时,刚棒和 PEO 柔性嵌段都能结晶化,而在 k_2 态时,仅是刚棒嵌段参与结晶化^[32]。在液晶相,分子 **6** 自组装成 3-D 的体心四方相,而分子 **9** 却展示了一个六方穿孔层状相。

具有相同柔性链体积分数的分子 **6** 和 **9** 的自组装行为中,柔性链的横截面积对刚棒嵌段的堆积起到了非常重要的影响,在刚棒-线团连接处的特定空间内,具有较大横截面积的柔性嵌段会引起更大的空间拥挤,产生的空间排斥控制着柔性链的构象伸展,分子从穿孔层状到体心四方形态的转变,允许柔性链有足够的空间去降低构象能。因此,固定柔性链体积分数后,对于构建多样的超分子结构,柔性链的横截面积是一个重要的参数。

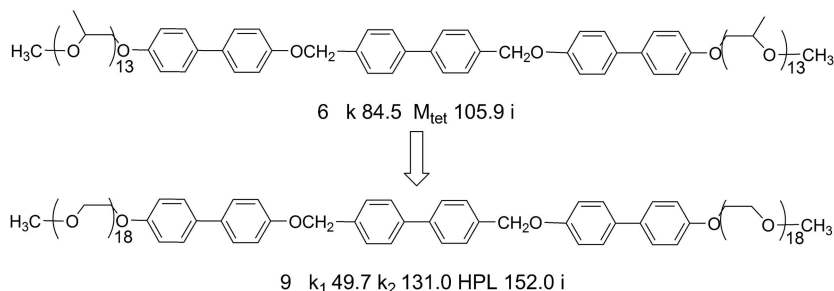


图 5 分子 **6** 和 **9** 的分子结构和相转变温度

k: 晶态; M_{tet} : 体心四方相; HPL: 蜂窝层状相; i: 液态

Figure 5 Molecular structure and phase transition temperatures of coil-rod-coil molecules **6** and **9**

(k: crystalline; M_{tet} : Body-centered tetragonal micellar; HPL: honeycomb-like lamellar; i: isotropic)

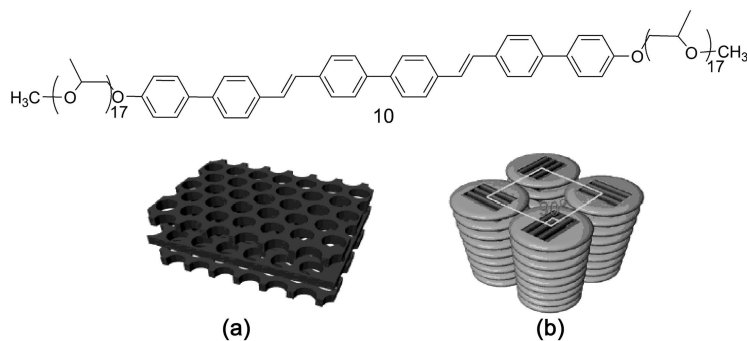
5 ABA 三嵌段分子中,改变刚棒之间的连接基团

改变分子刚棒之间的连接基团,分子也会形成不同的凝聚态结构。例如,分子 **10** 与分子 **6** 相比,柔性链部分均是聚合度为 17 的 PEO 链。刚棒部分由双键将三个联苯连接起来,由于双键的引入,刚棒的共轭程度增强,从而使自组装结构发生了明显的改变。通过 X-ray 实验研究表明,分子 **10** 在固态时形成六方穿孔层状结构。在液晶态时显示出一个强的反射峰和三个弱的反射峰,展示出一个 2-D 矩形柱状结构(见图 6),而分子 **6** 的液晶相是体心四方结构^[33]。这说明,刚棒由双键连接后,刚棒之间的 π - π 相互作用导致分子排列更有序,形成表面积较小的超分子结构。

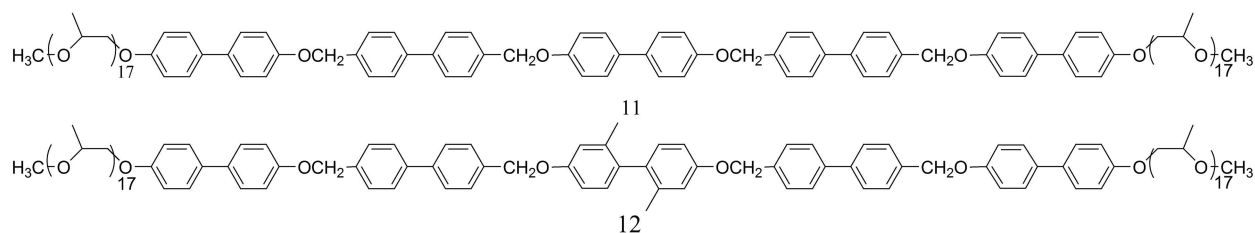
6 ABA 三嵌段分子中,改变刚棒嵌段中心的侧链

在刚棒嵌段中心引入侧链,由于侧链的引入会使刚棒排列疏松,进而可以改变分子的自组装结构。例如,由五个联苯通过醚键连接作为刚棒嵌段,柔性链由聚合度为 17 的 PPO 组成的分子 **11**(见图 2),在液晶态时自组装成了六方穿孔层状结构^[32]。然而,在这种分子的刚棒中心引入甲基后,分子 **12** 却显示了一种特殊的超分子结构倒置,即从六方穿孔层状转变为分散棒束而仍然保持 3-D 六方超晶格不变(见图 7)。这种刚棒中心微小变化产生结构倒置的特征可能在超分子开关和热传感器等方面得到应用。

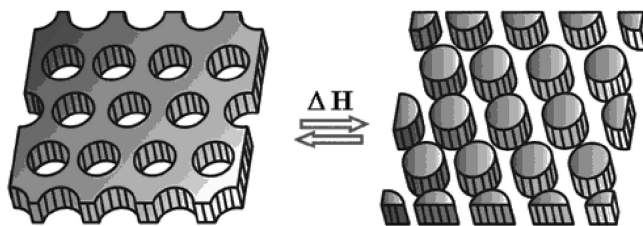
另外,在刚棒中心引入乙基也会使分子的聚集体结构发生巨大变化^[34]。例如刚棒嵌段仍然由五个联苯通过醚键连接组成,柔性链由不同聚合度的 PEO 组成的线团-刚棒-线团 ABA 三嵌段分子,在刚棒中心结合甲基和乙基侧链(见图 3),X-ray 研究表明,分子 **13** 在液晶相形成 1-D 的层状结构,而与其类

图 6 分子 **10** 的自组装图示

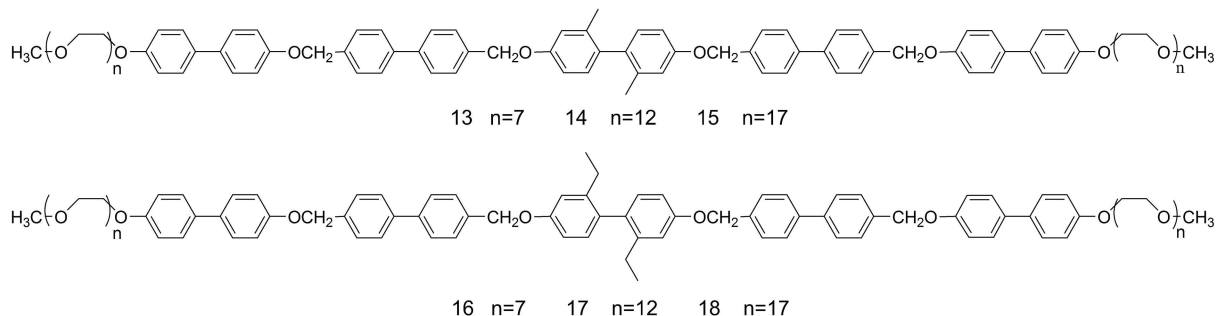
(a) 六方穿孔层状结构; (b) 2-D 矩形柱状结构

Figure 6 Self-assembly of **10** into (a) hexagonal perforated lamella, (b) 2-D rectangular columnar structure

图示 2/Scheme 2

图 7 分子 **12** 自组装成六方穿孔层状结构和六方紧密堆积棒束结构Figure 7 Self-assembly of **12** into the hexagonal perforated layer and hexagonal close-packed bundles structure

似的分子 **16**, 在保持其它嵌段不变的情况下, 仅是刚棒中心的侧链由甲基变为乙基, 在液晶态时, 其聚集体的结构为 2-D 的矩形柱状结构。分子 **14** 和 **15** 在液晶态形成了具有不同晶格常数的 3-D 六方穿孔层状结构, 而与其相对应的刚棒中心连有乙基侧链的分子 **17** 和 **18** 却没有形成液晶相。这些结果表明乙基侧链的引入导致了刚棒嵌段排列的疏松, 进而形成具有更大表面积的超分子结构(见图 8)。



图示 3/Scheme 3

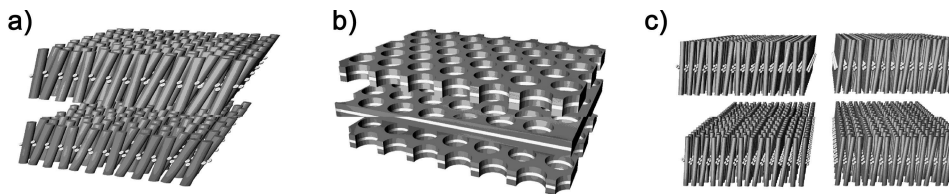
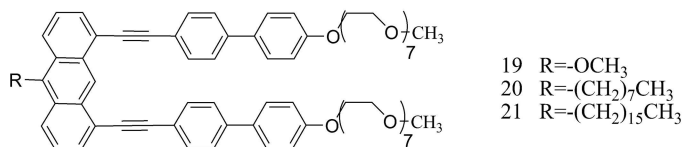


图 8 分子的自组装

(a) 分子 **13** 的层状结构; (b) 分子 **14** 和 **15** 的六方穿孔层状结构; (c) 分子 **16** 的矩形柱状结构Figure 8 Schematic representation of self-assembly of (a) lamellar structure for **13**,(b) hexagonal perforated layer structure for **14** and **15**, (c) rectangular columnar structure for **16**

7 ABA 三嵌段分子中, 改变刚棒嵌段形状

在最近的报道中, 有关超分子结构和有趣特性的报道主要集中在刚棒构筑单元形状的变化, 刚棒嵌段不同的分子自组装结构有很大差异。例如, 一种新颖的刚棒嵌段为 *n*-型的 ABA 三嵌段分子被合成 (见图示 4)^[35]。研究表明, 在蒽的 10 号位连有甲氧基的分子 **19**, 在液晶态时形成 2-D 六方柱状结构。在蒽的 10 号位带有辛烷基的分子 **20** 形成矩形柱状超分子结构。而在蒽的 10 号位带有十六烷基链的分子 **21** 没有形成液晶相 (见图 9)。而其它具有特殊刚棒形状分子可以形成不同的超分子聚集体。例如刚棒是 O 型的分子在液晶态时自组装成倾斜角为 125 度的 2-D 倾斜柱状结构^[36]。Y 型分子形成六方柱状结构和 3-D 体心四方结构^[37~39], K 型分子可以形成矩形柱状结构和 2-D 倾斜柱状结构^[40], 而哑铃型分子可以形成不同的 2-D 超分子结构等等^[41]。由此可见, 刚棒嵌段的形状对调控超分子结构有重要的影响。



图示 4/Scheme 4

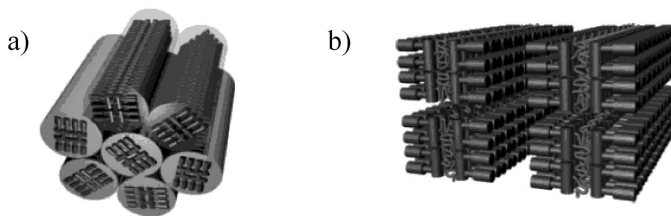


图 9 自组装图示

(a) 分子 **19** 的六方柱状结构; (b) 分子 **20** 的矩形柱状结构Figure 9 Schematic representation of self-assembly of (a) hexagonal columnar structure for **19**(b) rectangular columnar structure for **20**

8 结论

末端带有聚醚链的线团-刚棒-线团分子可以自组装成各种不同的超分子结构, 这种独特的相行为主要归功于自组装力, 包括不同嵌段的相互排斥力, 刚棒形成定向有序排列的趋势等。通过改变各种参数, 例如柔性链体积分数、分子长度、柔性链横截面积、刚棒中心侧链、刚棒形状等等, 线团-刚棒-线团体系可以自组装成 1-D 层状相、2-D 的柱状相、3-D 的双连续立方相、体心四方相、立方相、无规胶束, 甚至是 3-D 穿孔的超分子结构 (见图 10) 等等。这些新颖的自组装材料有望在纳米技术、多孔材料、仿生材料、光电

材料等方面得到广泛应用。

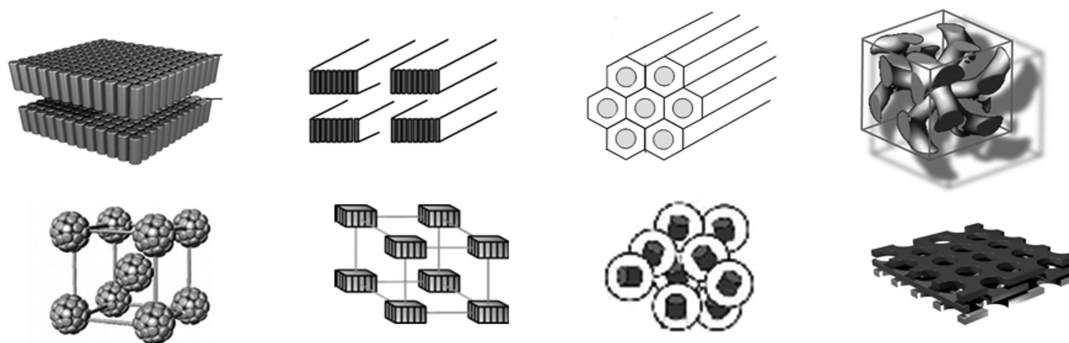


图 10 线团-刚棒-线团分子自组装形成的各种超分子结构

Figure 10 Various supramolecular structures formed by self-assembly of coil-rod-coil block molecules

参考文献:

- [1] Lehn J M. Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspective, VCH, Weinheim, Germany, 1995.
- [2] Lee M, Cho B K, Zin W C. Chem Rev, 2001, 101, 3869.
- [3] Klok H A, Lecommandoux S. Adv Mater, 2001, 13, 1217.
- [4] Stupp S I, Pralle M U, Tew G N, Li L, Sayar M, Zubarev E R, MRS Bull, 2000, 25, 42.
- [5] Collings P J, Hird M. Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics, London UK Ltd; Taylor & Francis, 1997.
- [6] Tschierske C. J Mater Chem, 2001, 11, 2647.
- [7] Föster S, Plantenberg T. Angew Chem Int Ed, 2002, 41, 688.
- [8] Föster S, Antonietti M. Adv Mater, 1998, 10, 195.
- [9] Khandpur A K, Föster S, Bates F S, Hamley I W, Ryan A J, Bras W, Almdal K, Mortensen K. Macromolecules, 1995, 28, 8796.
- [10] Zeng F, Zimmerman S C. Chem Rev, 1997, 97, 1681.
- [11] Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. Chem Rev, 2001, 101, 4071.
- [12] Jo H J, Jung S H, Kim H-J. Bull Korean Chem Soc, 2004, 25, 1869.
- [13] Hennigar T L, MacQuarrie D C, Losier P, Rogers R D, Zaworotko M J. Angew Chem Int Ed, 1997, 36, 972.
- [14] Park K M, Lee E, Roh S G, Kim J, Kim K. Bull Korean Chem Soc, 2004, 25, 1711.
- [15] Kaes C, Hosseini M W, Rickard C E F, Skelton B W, White A H. Angew Chem Int Ed, 1998, 37, 920.
- [16] Cui Y, Lee S J, Lin W. J Am Chem Soc, 2003, 125, 6014.
- [17] Tschierske C. J Mater Chem, 1998, 8, 1485.
- [18] Berresheim A J, Müller B, Müllen K. Chem Rev, 1999, 99, 1747.
- [19] Steffen W, Köhler B, Altmann M, Scherf U, Stitzer K, Loye H C, Bunz U H F. Chem Eur J, 2001, 7, 117.
- [20] Jeneckhe S A, Chen X L. Science, 1999, 283, 372.
- [21] Lee M, Yoo Y-S. J Mater Chem, 2002, 12, 2161.
- [22] Stupp S I. Curr Opin Colloid Interface Sci, 1998, 3, 20.
- [23] Semenov A N, Vasilenko S V. Sov Phys JETP, 1986, 63(1), 70.
- [24] Semenov A N. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 209, 191.
- [25] Williams D R M, Fredrickson G H. Macromolecules, 1992, 25, 3561.
- [26] Halperin A. Macromolecules, 1990, 23, 2724.
- [27] Lee M, Cho B K, Kim H, Zin W C. Angew Chem Int Ed, 1998, 37, 638.
- [28] Lee M, Cho B K, Kim H, Yoon J Y, Zin W C. J Am Chem Soc, 1998, 120, 9168.
- [29] Lee M, Lee D W, Cho B K, Yoon J Y, Zin W C. J Am Chem Soc, 1998, 120, 13258.
- [30] Lee M, Cho B K, Kang Y S, Zin W C. Macromolecules, 1999, 32, 7688.
- [31] Lee M, Cho B K, Kang Y S, Zin W C. Macromolecules, 1999, 32, 8531.
- [32] Ryu J H, Cho B K, Lee M. Bull Korean Chem Soc, 2006, 27, 1271.
- [33] Chen L, Zhong K L, Jin L Y, Huang Zh G, Liu L B, Hirst L S. Macromol Res, 2010, 18, 800.
- [34] Tian L R, Zhong K L, Liu Y J, Huang Zh G, Jin L Y, Hirst L S. Soft Matter, 2010, 6, 5993.
- [35] Zhong K-L, Huang Z-G, Man Zh-J, Jin L Y, Yin B Zh, Lee M-J. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2010, 48, 1415.

- [36] Ryu J H, Oh N K, Lee M. *Chem Commun*, 2005, 1770.
- [37] Percec V, Cho W-D, Ungar G, Yeardley D J P. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 1302.
- [38] Yeardley D J P, Ungar G, Percec V, Holerca M N, Johansson G. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 1684.
- [39] Jang C J, Ryu J H, Lee J D, Sohn D, Lee M. *Chem Mater*, 2004, 16, 4226.
- [40] Lee E, Huang Z, Ryu J H, Lee M. *Chem Eur J*, 2008, 14, 6957.
- [41] Kim J K, Lee E, Lim Y B, Lee M. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47, 4662.

Organized Nano-Structures from Self-Assembly of Coil-Rod-Coil Triblock Molecules

TIAN Li-rong¹, ZHONG Ke-li¹, CHEN Tie^{1,2}, JIN Long-yi^{1*}

(1. *Key Laboratory for Organism Resources of the Changbai Mountain and Functional Molecules, Ministry of Education and Department of Chemistry, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China;*
2. *State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: At present, one of the most fascinating subjects in areas such as nanoscience and biomimetic chemistry is concerned with the construction of novel complex macromolecular and supramolecular architectures with well defined shapes and functions by using specifically designed organic building blocks. In coil-rod-coil triblock molecular system, the anisotropic orientation of the rod segments and the repulsion between the covalently connected blocks lead to self-organization into a wide variety of aggregation structures that can be manipulated by variation of coil volume fraction, molecular length, cross-sectional area of coil segment, the side groups in the center of rod segment, as well as the shape of the rod segments. The various parameter influence on self-assembly of coil-rod-coil triblock molecules was summarized in this article, the relationship between these parameters and the construction of the supramolecular structure was discussed, the work was significance of guiding on designing and synthesising the self-assembly molecules in future.

Key words: Coil-rod-coil triblock molecules; Self-assembly; Supramolecules; Nano-structures; X-ray diffraction