

单手螺旋聚倍半硅氧烷纳米材料的制备及表征

李 艺, 李宝宗, 杨永刚*

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘要:螺旋和不对称结构在自然界中广泛存在。由于其与生命过程有着密切的联系, 引起了人们普遍关注。随着纳米技术的发展, 在纳米尺度下, 构建螺旋和不对称结构引起了科研人员的广泛兴趣。这类材料在不对称催化、对映体拆分、手性响应器件以及手性光学领域拥有重要的前景。本文仅限于本课题组的工作, 介绍以手性两亲小分子的自组装体为外模板制备的单手螺旋聚倍半硅氧烷纳米纤维和纳米管, 包括: 其形成机理、结构表征以及在对映体拆分中的应用。

关键词:单手螺旋; 聚倍半硅氧烷; 纳米; 光学活性

引言

很多人在小的时候会问一个问题, “我从哪里来? ”。这也就是生命起源的问题。单一手性起源由于与生命起源有着密切的关系, 引起了众多领域的科研人员的广泛关注。在生物和化学领域, 人们注意到螺旋贝壳、双螺旋核酸以及 α -螺旋蛋白质。在物理学领域, 诺贝尔物理学奖先后三次颁发给从事对称性破缺的科研人员。从研究结果看到, 我们生存的宇宙中的中微子都是左手螺旋的。针对地球上单一手性的起源有很多解释, 有人认为与物质起源有很大关系, 是对称性破缺导致了单一手性化合物的富集。但是, 由于其导致的 *L*-型和 *D*-型氨基酸的能量差别只有 10^{-17} eV $\sim$ 10^{-18} eV, 很难认为这是地球上单一手性的主要来源。还有人认为, 单一手性圆偏振光起到很大作用, 在单一手性圆偏振光照射下, 不仅可以使得有机化学反应产物的对映体之一更容易形成^[1], 而且可以使非手性高分子通过构象转变得具有光学活性的高分子材料^[2]。地球的自转对单一手性形成的影响, 也得到很大关注, 如只须通过定向搅拌就可以改变高分子^[3]或超分子螺旋构象^[4]的左右手。当然, 因为一些低等生物体含有 *D*-型氨基酸构成的蛋白质, 还有很多不确定论的说法也是值得十分关注的。与单一手性起源相关的手性或不对称性结构的转移和放大现象也随处可见。最常见的是有机化学中的不对称催化反应, 使用极少量的手性催化剂就可以得到大量的单一手性产物。在核酸和蛋白质中也普遍存在这种现象, 也正是这种手性的转移或传递, 使得生命得到延续。

聚倍半硅氧烷作为一种有机-无机杂化高分子材料, 已经作为表面涂层和力学增强材料得到了实际应用^[5]。先前, 一般采用将倍半硅氧烷直接水解进行合成, 得到的产物通常为在分子尺度下不具有规整结构的产物。2001 年, 基于超分子组装发展了一种先组装后缩合聚合的自模板方法, 通过此方法可以得到在分子尺度下具有规整结构的材料^[6]。本课题组基于超分子组装, 发展了一种外模板方法, 成功地控制了该材料在纳米和亚微米尺度下形成单手螺旋结构, 同时在分子尺度下具有一定的规整性。此外, 本课题组还研究了该材料的形成机理、骨架结构、孔结构以及在对映体拆分中的应用。

1 聚倍半硅氧烷的形貌控制及形成机理

单手螺旋聚倍半硅氧烷的合成源于单手螺旋二氧化硅纳米材料的工作。日本新海征治教授于 1998

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.003

收稿: 2015-05-20; 修回: 2015-06-05;

作者简介: 杨永刚 (1971—), 男, 教授, 主要研究领域为手性转移和放大。E-mail: ygyang@suda.edu.cn;

* 通讯联系人。

年开发了一种利用有机凝胶控制二氧化硅形貌的方法^[7],可以用来控制单手螺旋纳米结构^[8]。既然有机凝胶可以用来作为模板,水凝胶也应该可以。杨永刚博士先后在 2004 年 3 月日本化学会第 84 春季年会^[9]和 4 月日本高分子学会报道了此结果^[10],并随后报道了一系列结果^[11~22]。同年 5 月,交通大学车顺爱教授在 *Nature* 上报了螺旋介孔二氧化硅的透射电镜表征^[23]。为了以水凝胶制备单手螺旋聚倍半硅氧烷,本课题组采用倍半硅氧烷作为单体。

虽然利用非手性表面活性剂可以得到螺旋聚倍半硅氧烷纳米棒,但即使添加手性助剂,也很难控制其单一手性^[24]。为了控制其单手螺旋结构,本课题组使用的手性两亲小分子化合物包括胶体、增稠剂、表面活性剂以及脂质体等。它们通常是氨基酸、葡萄糖、酒石酸或胆固醇的衍生物,通过静电相互作用、氢键、憎溶剂缔合以及 π - π 相互作用等等自组装可以形成各种各样的单手螺旋纳米结构^[25,26],包括单股螺旋、双股螺旋、多股螺旋、扭曲带状、卷曲带状以及管状(如图 1 所示)。这些小分子的自组装体对温度、酸碱性、光、电、磁以及外力都具有一定的响应,因此,这些自组装体的应用广泛。例如,药物缓释,可以将药物包裹在超分子纳米管里,进入人体后再将药物缓慢释放出来。由于纳米管本身就是一些小分子的自组装体,只要了解这些小分子是否有毒性就可以知道它们是否可以应用于人体;还有光电子纳米材料,主要是将具有共轭基团的化合物通过 π - π 相互作用进行组装。此外,还可以替代一些传统的高分子材料。生物可降解材料是近些年来人们热切关心的方向,由于小分子聚集体本身不存在降解的问题,所以很有可能在这方面上得到应用。本课题组主要利用阴离子和阳离子型的手性两亲化合物控制单手螺旋聚倍半硅氧烷的纳米结构(见图 2)。

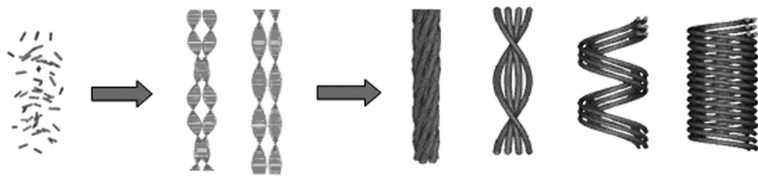


图 1 手性两亲小分子的自组装

Figure 1 Self-assembly of chiral low-molecular-weight amphiphiles

利用手性超分子自组装体为模板制备聚倍半硅氧烷的机理分为两种,即硬模板和协同组装机理。基于有机凝胶的超分子模板方法,基本上类似于硬模板的方法,以手性小分子组装体的结构控制产物的形貌,采用倍半硅氧烷为单体(见图 3),通常利用空气中的水汽水解。该方法不仅仅可以控制聚倍半硅氧烷的形貌以及管状结构^[27~29],而且可以控制二氧化钛^[30]、五氧化二钽^[29]、氧化锆^[31]、硫化镉^[32]以及金属铂形貌以及管状结构^[33]。基于水凝胶的超分子模板方法,与反应条件有很大的关系。对于纯水体系,往往需要经历手性两亲小分子化合物与有机硅源水解后形成的聚倍半硅氧烷齐聚物的协同组装过程^[34~37]。若是在醇/水混合体系,随着醇含量增加,硬模板的机理占据主导。水凝胶可以为阳离子型、阴离子型和中性。对于阳离子型可以使用酸、碱和氟离子进行催化,超分子或手性小分子主要通过静电相互作用和氢键复制形貌和传递手性到聚倍半硅氧烷;对于阴离子型往往在碱至接近中性条件下进行。由于有机硅源齐聚物带负电,难以与阴离子型组装体结合,所以需要结构助剂^[38,39]。结构助剂一方面可以同超分子自组装体通过静电相互作用,另一方面可以通过共价键与硅源相连,从而实现从组装体到聚倍半硅氧烷的形貌复制和手性传递;对于中性水凝胶,一般需要在酸性或弱碱条件下进行,分子间的氢键作用是结构和手性传递的关键。图 3 展示了基于硬模板和协同组装的两个机理。通常同一小分子在不同的温度、酸碱性以及溶剂条件下可以形成不同的纳米自组装体,这样,只需要一个手性小分子化合物就可以控制各种各样的手性聚倍半硅氧烷纳米结构。同时,它们的螺距以及左右手螺旋也能得到适当的调控。孔径或管径可以通过控制醇/水混合体系中的醇/水比得到一定的控制。

其形成机理是通过不同时间拍摄扫描电镜和透射电镜照片得到的。这里,以单手卷曲带状介孔纳米

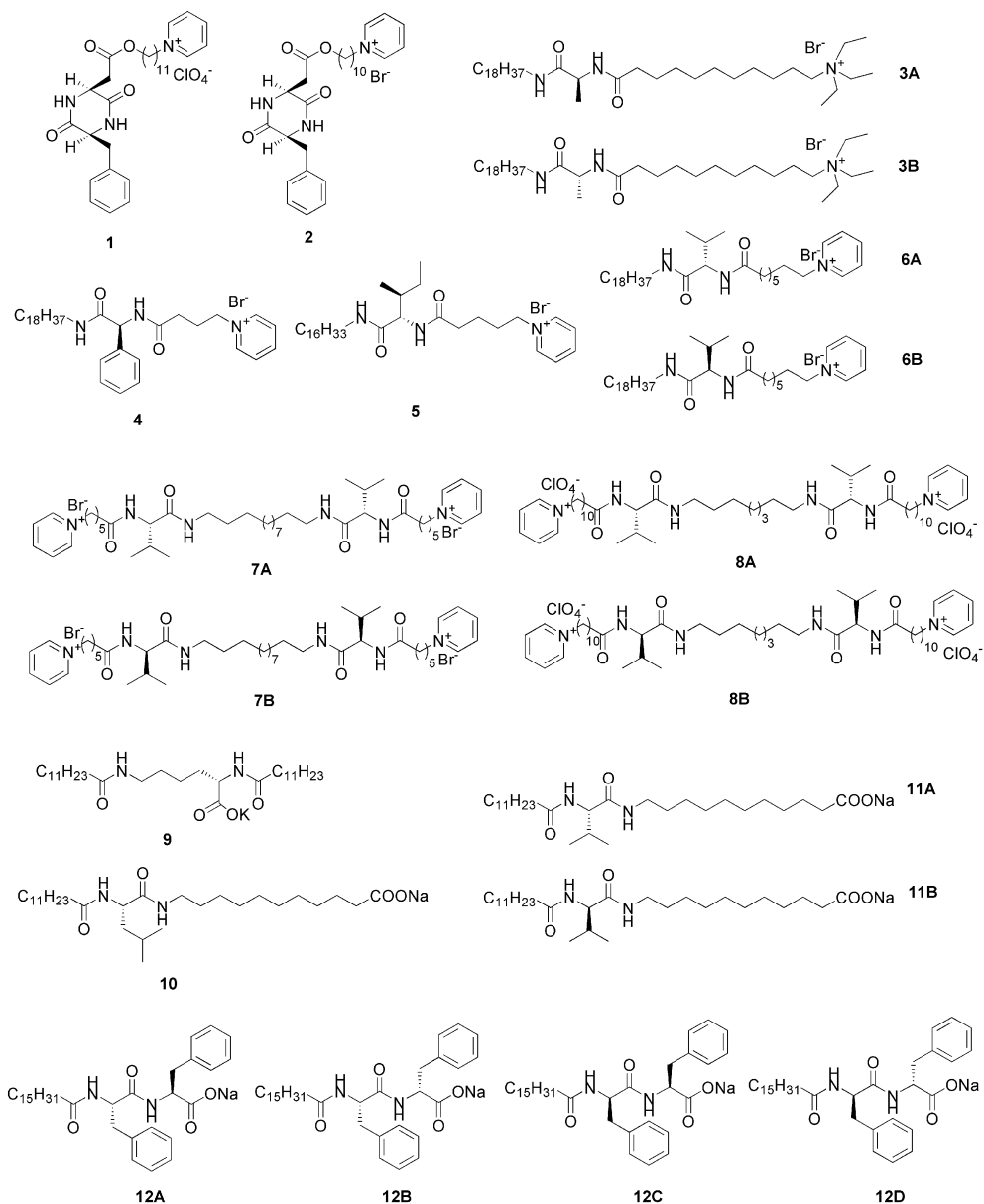


图 2 手性两亲小分子化合物分子结构式

Figure 2 Molecular structures of chiral low-molecular-weight amphiphiles

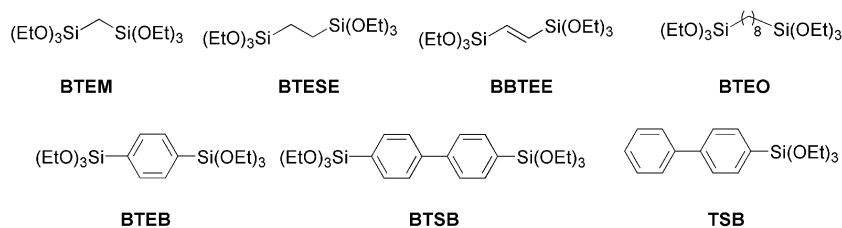


图 3 倍半硅氧烷分子结构式

Figure 3 Molecular structures of bis-silsequioxanes

材料为例,简述其通过协同组装的形成过程(见图 4, Route A)。当将手性两亲小分子加热溶于水后,加入盐酸作为催化剂,冷却至室温后形成稳定的胶体或粘稠液体。这时,手性小分子已经自组装成纳米带

或纤维结构,在强烈搅拌下加入有机硅源,有机硅源水解成聚倍半硅氧烷齐聚物,并同手性小分子通过静电相互作用重新组装成卷曲带状结构。随着时间的延长,聚倍半硅氧烷齐聚物进一步交联,形成稳定的卷曲带状结构。通过溶剂洗涤,除去手性小分子后,便形成了单手卷曲带状介孔纳米材料。以单手螺旋纳米管的形成简述其硬模板法机理(见图 4,Route J)。手性小分子首先在有机溶剂中,形成单手螺旋纳米纤维。有机硅源在催化剂作用下,与空气中的水或溶剂中含有的水发生水解反应,生成聚倍半硅氧烷齐聚物,并吸附在有机纳米纤维的表面。随着聚倍半硅氧烷齐聚物进一步交联,形成纳米螺旋结构。除去手性小分子后,便得到了单手螺旋纳米管。纳米材料的组装与其实际应用有着密切的联系,对于聚倍半硅氧烷螺旋纳米纤维,通过剪切的方法,成功地将其缠绕成球形呈一维排列^[34]。

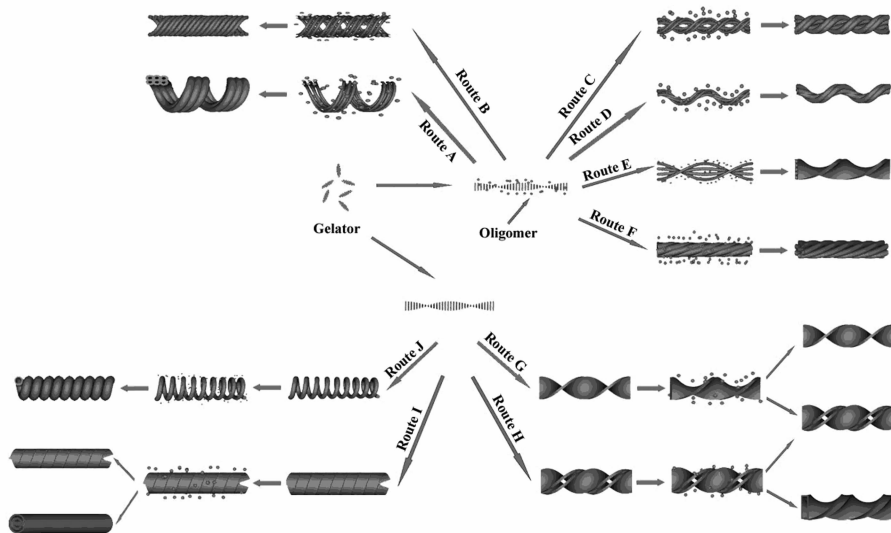


图 4 聚倍半硅氧烷手性纳米结构形成机理示意图

Figure 4 Schematic presentation of the formation of the chiral polybissilsesquioxanes

2 单手螺旋聚倍半硅氧烷的结构表征

关于聚倍半硅氧烷的结构,这里主要讨论外在形貌、孔结构、壁结构以及手性。外在形貌可以用扫描电镜表征;孔结构可以用小角 X 光衍射、透射电镜和氮气脱附-吸附表征。其表面具有孔结构,需要利用扫描电镜在减束并且低电压下拍摄。对于比较复杂的孔道结构,可以结合 3DS-MAX 模拟和透射电镜表征共同完成^[40]。其模拟过程大致如下:先画出可能的孔结构,然后将其材质设置为半透明。在其前面加平行光源,在其后面加黑板,即可模拟出大致结构。如果使用三维重构,可以更简单地了解材料的孔结构,甚至形貌上螺旋的左右手。由手性小分子胶合成的孔材料,其孔道排列的有序性一般较差。所以,通常在小角 X 光衍射谱图中只出现一个宽的衍射峰。虽然利用非手性阳离子表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵可以得到有序介孔材料,但很难控制其左右手螺旋。为了提高孔道排列有序性,同时保持单手螺旋,本课题组采用了手性小分子化合物 3A 和 3B^[36]。在反应过程中可以清晰看到:反应初期,3A 和 3B 表现为胶体性质,同聚倍半硅氧烷齐聚物结合后形成单手螺旋纤维。随着反应的进行,它们体现出表面活性剂的性质,出现六角柱相。产物小角 X 光衍射谱图中出现多个衍射峰。对于壁结构,可以用广角 X 光衍射表征。对于芳环桥联的聚倍半硅氧烷,在广角处可以发现层状规整结构。例如:亚苯基桥联的聚倍半硅氧烷,其衍射峰出现在 $d=7.6, 3.8, 2.5$ 和 1.9Å ,亚联苯基桥联的聚倍半硅氧烷,其衍射峰出现在 $d=11.8, 6.0, 4.2, 2.9$ 和 2.4Å 。

聚倍半硅氧烷的手性和光学活性与此类材料在不对称催化、对映体拆分和手性光学领域的应用有着

直接的关系。其手性和光学活性可以利用旋光谱、圆二色谱和漫反射圆二色谱进行表征。本课题组主要利用圆二色谱进行表征。一种是溴化钾压片法,另一种是悬浮法。悬浮所用的溶剂通常为水或乙醇。通过含时密度泛函理论模拟圆二色谱图,其圆二色谱的信号来源可以得到清晰的解析^[37]。对于亚苯基桥联的聚倍半硅氧烷的圆二色谱,长波长处的信号来源于芳环之间的电子跃迁。亚联苯基桥联的聚倍半硅氧烷,长波长处的第一个信号约在 306nm 处来源于联苯基团之间芳环之间的电子跃迁。它的正负与联苯的左右手堆积有关。而第二个信号约在 269nm 处,源于联苯基团内部电子由一个苯环向另一个苯环的迁移。它的正负与联苯的左右手扭转相关。这些信号的位置会由于联苯之间的距离以及联苯内部两个苯环之间的距离的改变而发生变化。

3 单手螺旋聚倍半硅氧烷在纳米材料制备和对映体拆分中的应用

以单手螺旋聚倍半硅氧烷纳米管为原料,本课题组已经成功得到了单手螺旋碳、碳化硅、碳/二氧化硅和二氧化硅纳米管^[27]。尤其是碳质纳米管,它体现出明显的光学活性。药物的手性直接影响其药效,而使用色谱分离是最为有效的手段。目前,日本大赛璐公司占领世界 90% 的手性液相色谱柱市场。由于其手性色谱柱产品的固定相填料多为涂覆型,所以,不耐强极性溶剂,使用期限短。目前键合型手性色谱柱正处大力发展阶段,虽然可耐部分强极性溶剂,但分离效果还有待提高。本课题组初步研究了单手螺旋聚倍半硅氧烷纳米纤维的对映体分离性能,并注意到它对联二萘酚具有基线分离的效果。

4 总结与展望

本课题组针对利用超分子模板法制备的单手螺旋聚倍半硅氧烷介孔纳米纤维和纳米管进行了较为深入的研究。其形貌即孔结构可以通过调整模板剂结构和反应条件进行控制。其形成机理为硬模板或协同组装机理。实验测试和理论解析结果证明其不仅仅在纳米尺度上具有单手螺旋的结构而且在埃尺度上也具有光学活性。该材料在对映体拆分、不对称催化以及相关手性纳米材料制备等领域有广阔的应用前景。对于单手螺旋纳米材料而言,它们具有很多应用前景,如螺旋吸波材料和纳米弹簧等。在生物界也常见很多螺旋结构,如螺旋藻和一些具有螺旋结构贝壳,它们单手螺旋结构的形成应该与细胞或组织的生长有着密切的关系。很有必要去了解这些人工合成的微米、亚微米以及纳米级单手螺旋材料是否会对这些细胞或组织的生长有所影响。使我们对于生命与结构的关系有进一步了解。

参考文献:

- [1] Inoue Y. Nature, 2005, 436:1099~1100.
- [2] Angiolini L, Giorgini L, Bozio R, Pedron D. Synth Met, 2003, 138(1/2):375~379.
- [3] Tsujimoto Y, Ie M, Ando Y, Yamamoto T, Tsuda A. Bull Chem Soc Jpn, 2011, 84(10):1031~1038.
- [4] Wolfs M, George S J, Tomovic Ž, Meskers S C J, Schenning A P H J, Meijer E W. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(43):8203~8205.
- [5] Sanchez C, Julián B, Belleville P, Popall M. J Mater Chem, 2005, 15(35/36):3559~2592.
- [6] Moreau J J E, Vellutini L, Wong Chi Man M, Bied C. J Am Chem Soc, 2001, 123(7):1509~1510.
- [7] Ono Y, Nakashima K, Sano M, Kanekiyo Y, Inoue K, Hojo J, Shinkai S. Chem Commun, 1998, (14):1477~1478.
- [8] Jung J, Ono Y, Hanabusa K, Shinkai S. J Am Chem Soc, 2000, 122(20):5008~5009.
- [9] Yang Y, Suzuki M, Kimura M, Shirai H, Hanabusa K. 日本化学会第 84 春季年会予稿集, 2004, 285.
- [10] Yang Y, Suzuki M, Kimura M, Shirai H, Hanabusa K. 高分子学会予稿集, 2004, 53:1782.
- [11] Yang Y, Suzuki M, Kimura M, Shirai H, Hanabusa K. Chem Commun, 2004, (11):1332~1333.
- [12] Yang Y, Suzuki M, Shirai H, Kurose A, Hanabusa K. Chem Commun, 2005, (15):2032~2034.
- [13] Yang Y, Suzuki M, Owa S, Shirai H, Hanabusa K. Chem Commun, 2005, (35):4462~4464.
- [14] Yang Y, Suzuki M, Owa S, Shirai H, Hanabusa K. J Mater Chem, 2006, 16(17):1644~1650.
- [15] Yang Y, Suzuki M, Owa S, Shirai H, Hanabusa K. J Am Chem Soc, 2007, 129(3):581~587.

- [16] Li B, Chen Y, Zhao H, Pei X, Bi L, Hanabusa K, Yang Y. *Chem Commun*, 2008, (47):6366~6368.
- [17] Wan X, Pei X, Zhao H, Chen Y, Guo Y, Li B, Hanabusa K, Yang Y. *Nanotechnology*, 2008, 19(31):315602.
- [18] Chen Y, Guo Y, Zhao H, Bi L, Pei X, Li B, Yang Y. *Nanotechnology*, 2008, 19(35):355603.
- [19] Chen Y, Li Y, Chen Y, Wu X, Zhang M, Li B, Yang Y. *Chem Commun*, 2009, (34):5177~5179.
- [20] Yan Z, Li Y, Wang S, Xu Z, Chen Y, Li B, Zhu X, Zhu G, Yang Y. *Chem Commun*, 2010, 46(44):8410~8412.
- [21] Li B, Pei X, Wang S, Chen Y, Zhang M, Li Y, Yang Y. *Nanotechnology*, 2010, 21(2):025601.
- [22] Li Y, Li B, Yan Z, Xiao Z, Huang Z, Hu K, Wang S, Yang Y. *Chem Mater*, 2013, 25(3):307~312.
- [23] Che S, Liu Z, Ohsuna T, Sakamoto K, Terasaki O, Tatsumi T. *Nature*, 2004, 429:281.
- [24] Li Y, Bi L, Wang S, Chen Y, Li B, Zhu X, Yang Y. *Chem Commun*, 2010, 46(15):2680~2682.
- [25] Fu Y, Li B, Huang Z, Li Y, Yang Y. *Langmuir*, 2013, 29(20):6013~6017.
- [26] Li Y, Li B, Fu Y, Lin S, Yang Y, *Langmuir*, 2013, 29(31):9721~9726.
- [27] Zhang C, Li Y, Li B, Yang Y. *Chem Asian J*, 2013, 8(11):2714~2720.
- [28] Huo H, Li Y, Yuan Y, Lin S, Li B, Wang M, Yang Y. *Chem Asian J*, 2014, 9(10):2866~2871.
- [29] Zhang C, Wang S, Huo H, Huang Z, Li Y, Li B, Yang Y. *Chem Asian J*, 2013, 8(4):709~712.
- [30] Zhang C, Wang S, Huo H, Li Y, Li B, Yang Y. *Mater Lett*, 2012, 88:23~26.
- [31] Huo H, Wang S, Lin S, Li Y, Li B, Yang Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2(2):333~338.
- [32] Zhang C, Huo H, Li Y, Li B, Yang Y. *Mater Lett*, 2013, 102/103:50~52.
- [33] Cai H, Wang C, Li B, Li Y, Yang Y. *Mater Lett*, 2014, 133:147~150.
- [34] Yang Y, Suzuki M, Fukui H, Shirai H, Hanabusa K. *Chem Mater*, 2006, 18(5):1324~1329.
- [35] Wu X, Ji S, Li Y, Li B, Zhu X, Hanabusa K, Yang Y. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(16):5986~5993.
- [36] Liu X, Zhuang W, Li B, Wu L, Wang S, Li Y, Yang Y. *Chem Commun*, 2011, 47(25):7215~7217.
- [37] Li B, Xu Z, Zhuang W, Chen Y, Wang S, Li Y, Wang M, Yang Y. *Chem Commun*, 2011, 47(41):11495~11497.
- [38] Chen Y, Li B, Wu X, Zhu X, Suzuki M, Hanabusa K, Yang Y. *Chem Commun*, 2008, (40):4948~4950.
- [39] Li Y, Wang H, Wang L, Zhou F, Chen Y, Li B, Yang Y. *Nanotechnology*, 2011, 22(13):135605.
- [40] Pei X, Zhang J, Wang S, Chen Y, Wu X, Li Y, Li B, Yang Y. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2009, 50(3):397~402.

Preparation and Characterization of Single-handed Helical Polybissilsesquioxane Nanomaterials

LI Yi, LI Bao-zong, YANG Yong-gang*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Helical and chiral structures exist everywhere in nature. With the development of nanotechnology, nanomaterials with helical and asymmetric structures attracted much attention. These chiral nanomaterials are potentially applied in asymmetric catalysis, enantioseparation, chirality sensor and chiral optics. Herein, based on our group's research, we would like give a brief review on the polybissilsesquioxanes prepared using organic self-assemblies as the templates, including formation mechanism, structural characterization and application in enantioseparation.

Key words: Single-handed helicity; Polybissilsesquioxane; Nano; Optical activity