

宏观分子自组装 : 一条架在分子和结构体之间的桥梁*

陈晓晖 吕鸿武 董文勇 周永丰 颜德岳[†]

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要 文章介绍了一种新的分子自组装现象——宏观分子自组装。由一种新型的两亲性超支化多臂共聚物在丙酮中直接自组装形成厘米长度、毫米直径的宏观多壁螺旋管。并对宏观管子的精细结构、性能进行了详细描述,同时阐述了宏观分子自组装机理。宏观分子自组装现象的发现将分子自组装的研究领域推进到了宏观尺度范围。

关键词 宏观分子自组装,螺旋管,超支化,不规则

Macroscopic molecular self-assembly : a bridge between molecules and macroscopic objects

CHEN Xiao-Hui LÜ Hong-Wu DONG Wen-Yong ZHOU Yong-Feng YAN De-Yue[†]

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract Macroscopic molecular self-assembly from an amphiphilic hyperbranched multi-arm copolymer is reported. Multi-wall helical tubes with diameters and lengths of the order of mm and cm, respectively, have been produced by macroscopic molecular self-assembly, and their morphology, properties and self-assembly mechanism studied in detail. This development of molecular self-assembly on the macroscopic scale is a significant step forward.

Key words macroscopic molecular self-assembly, helical tubes, hyperbranched, ill-defined

分子自组装是指分子与分子之间靠非共价键作用力(包括库仑力、范德瓦耳斯力、疏水作用力、 $\pi-\pi$ 堆叠作用力、氢键)形成具有一定结构和功能的聚集体的过程,这个过程必须是自发的,不能借助于外力^[1-3]。我们知道分子自组装现象在自然界是普遍存在的。例如蛋白质的形成,细胞的形成及进化,DNA分子间的信号储存和传递都是通过分子自组装来实现的,因此分子自组装的研究对揭开生命现象的奥秘具有十分重要的意义,要了解生命必须了解自组装。另外分子自组装是目前为止制造纳米材料的最好的方法之一,特别对于制造结构规则的功能材料,自组装已经显示出其独特的优越性。分子自组装还在机器人和制造业中具有广泛的应用。因此分子自组装已经成为介于化学、物理、生物、材料、制造、纳米科学等研究领域之间的重要研究方向,是

近年来国际科技界普遍关注的一个前沿热点^[1-3]。可以说,分子自组装研究不仅具有重要的学术意义,而且具有广泛的技术应用前景,因此吸引了众多科学家的目光。

根据文献资料,目前国际上关于超分子自组装的研究情况总结如下:(1)过去用来进行超分子自组装的原料一般都是结构规整、完善(well-defined)的分子,例如两亲性小分子^[3,4]、嵌段共聚物(block copolymer)^[5,6]、树枝状聚合物(dendrimer)^[7],关于不规则、不完善(ill-defined)分子的自组装研究还很罕见。(2)目前所报道的超分子自

* 国家自然科学基金(批准号 50233030, 20274024, 20304007)资助项目

2004-03-04 收到初稿 2004-03-15 修回

[†] 通讯联系人, E-mail: ylyyan@sjtu.edu.cn

组装体主要包括纳米、微米管、纳米带、纳米绳、纳米纤维、纳米、微米棒、微米环、纳米、微米囊泡、纳米胶束、纳米球、纳米盘等等^[3-12],种类较多,分子自组装科学的宏伟大厦已初具雏形.但所报道的分子自组装物体的尺寸仅仅限于微观(纳米级)和介观(微米级)范围.尽管宏观分子自组装体在生物体和自然界中随处可见,但到目前为止,还没有关于宏观超分子自组装的报道.(3)目前分子自组装研究主要还属于基础研究,关于自组装体的应用开发虽然已经提到议事日程上,但主要局限于模板自组装和非分子自组装这两个研究方向^[13,14],例如 layer by layer 技术和介孔材料,关于纯粹分子自组装的应用研究才刚刚起步,主要在药物灌封和生物相容方面做了一些有益的探索^[2,6,15].总结前人的研究成果,我们自然就想到,既然利用结构规整的分子难以实现宏观自组装,那么能否利用特殊结构的不规则聚合物来实现特殊的自组装呢?答案是肯定的.最近,我们成功地利用超支化不规则分子第一次实现了宏观分子自组装^[16].

和常用于自组装的有机分子相比,用于宏观分子自组装的聚合物 HBPO-star-PEO(见图1,具体的合成及自组装过程参见文献16)具有三个特征:它具有一个柔性的超支化聚醚核(HBPO);它具有大量柔性的PEO臂和羟基官能团;它是一个两亲性分子,包括疏水的HBPO核和亲水的PEO臂.简言之,HBPO-star-PEO是一种新型的两亲性多臂超支化共聚物,它既具有常用的两亲性嵌段共聚物的分子特征,又包含自身的独特性,如大量的官能团和非对称、不规则的超支化结构.这些独一无二的分子结构决定了其自组装行为.图2展示了HBPO-star-PEO直接在丙酮中自组装得到的肉眼可见的宏观管子照片.这些管子的平均直径和长度分别是1mm和1.8cm.图2的大部分组装体都具有很好的管子结构,然而也有一些具有特殊形貌的组装体.如图2a是介于薄膜和管子之间的一个中间体,图2b是一个孪生管,这两个图都说明管子是由同一薄膜卷起来的.到目前为止,我们得到的最大管子的管径为1.5mm,最大管长为7.5cm.

我们用光学显微镜进一步观察了图2中宏观管子的精细结构,具体结果见图3.图3(a)展示了具有五层壁的多壁管子的最大截面形貌,黑线是管壁,线与线之间是空的.图3(f)是一个具有三层壁的管子斜俯视图,显然这些宏观管子是中空的,并具有中空同心圆柱的三维结构.图3(b)是单个管壁的照

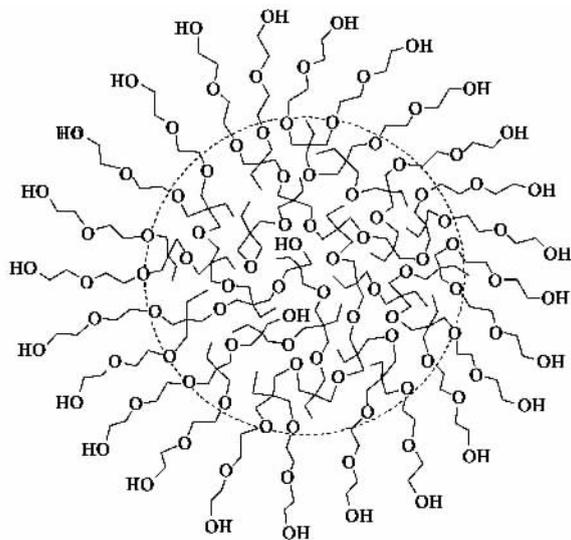


图1 两亲性多臂超支化共聚物 HBPO-star-PEO 的结构示意图(虚线内是 HBPO 核,外面是 PEO 臂)

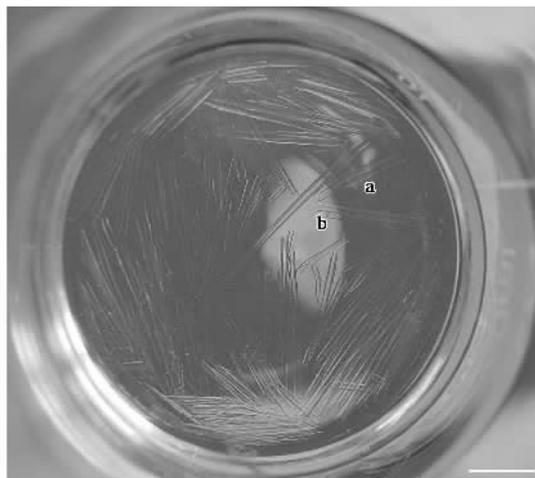


图2 由 HBPO-star-PEO 直接自组装形成的宏观管子(该照片是由数码相机记录的,尺条为1cm)

片,从图中的标尺可以量出管壁的厚度大约为400nm.图3(c)和图3(d)是两个典型的管子末端,从管子末端的轮廓线可以清楚地看出,图3(c)是一个左旋的内螺旋,而图3(d)是一个右旋的外螺旋.图3(e)是一个特殊的孪生双管,左边是一个三壁管,而右边是一个四壁管.我们所得到的孪生双管一般都是有一个管子较大,而另一个管子相对较小.孪生双管和螺旋结构的存在进一步证明了我们所得到的宏观管子是由薄膜卷起来的.图3还展示了宏观管子的另一个共同特征:即管壁和管壁之间的距离和管子空腔的直径比较均匀.这样宏观管子的直径实际上是由管壁层数决定的.综合图2和图3可以清楚地看出,我们所得到的自组装体是一种宏观的多壁

螺旋管,具有中空同心圆柱的三维结构.这个自组装形貌还是第一次被报道,它的某些形貌特征和多壁碳纳米管有些类似.

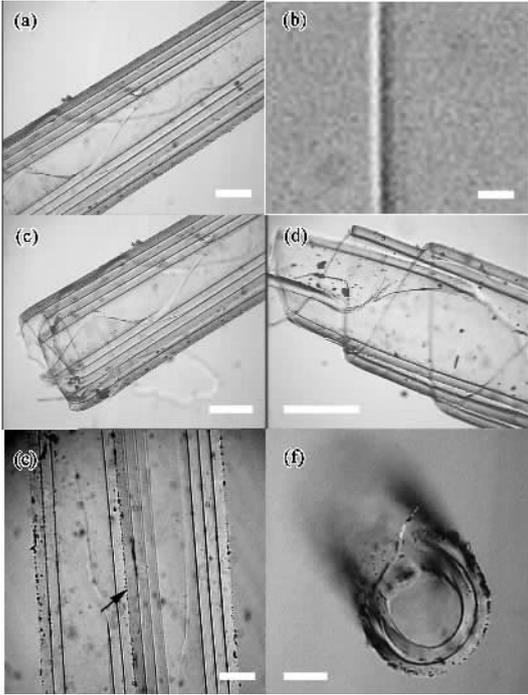


图3 处在丙酮中的宏观管子的光学显微镜照片[(a)–(e)是显微镜的物镜和管子的中轴线相垂直;(f)物镜轴和管轴大约呈 20° 。(b)中的标尺代表 $1\mu\text{m}$,其余标尺代表 $300\mu\text{m}$]

除了形貌方面的特殊性,宏观组装管在性能上也别具一格. HBPO-star-PEO分子在组装前能溶于普通溶剂如氯仿,丙酮和一些强极性溶剂如DM-SO,DMF等,但一旦自组装形成宏观管子,这些管子不再溶于氯仿,DMF,DMSO等溶剂,在丙酮同放置1年也看不到有任何溶解的迹象.惟一能使管子溶解的溶剂是三氟乙酸,不过进一步表征结果证明,三氟乙酸首先和宏观管子的羟基发生了酯化反应,破坏了管子里的氢键网络才导致了管子的“溶解”.这些宏观管子还具有良好的韧性.当管子放在丙酮中,这些管子能够随意弯折和甚至打结都不会破坏.另外,宏观自组装管还具有类似形状记忆的功能.当把这些管子从丙酮中取出放在空气中,它们会随着丙酮的挥发而坍塌,形成带状的结构体.但让人感兴趣的是,当这些带子重新吸收丙酮后会自动恢复成原来的管子形貌.对同一个管子,这样的坍塌和恢复实验可以成功地重现数十次.

综上所述,和以往所报道的纳米和微米自组装相比,宏观分子自组装工作一方面在分子自组装体的尺寸上取得了突破性进展,第一次在实验室里实

现了宏观分子自组装,将分子自组装的研究领域推进到了宏观尺度范围;另一方面该工作得到了一个全新的自组装体,即厘米长度、毫米直径的宏观多壁螺旋管;第三方面,该工作实现了不规则大分子的自组装,拓宽了分子自组装的研究范围,为超支化聚合物的发展提供了新的契机.

当然新的自组装现象必然伴随着新的自组装机理.前面我们已经提到,宏观管子的管壁厚达 400nm ,而一个HBPO-star-PEO分子即使完全展开,充其量也才10几个纳米大小,显然管壁是由许多分子按照一定的机理堆积而成.另外我们还注意到了两个实验事实.一方面,宏观管子是由薄膜卷起来的,因此形成宏观管子的机理和形成宏观薄膜的机理类似;另一方面,我们通过实验表征发现管壁的两个表面都是由PEO分子链有序排列形成的.基于这两个事实,我们提出了宏观分子自组装机理.

丙酮是HBPO-star-PEO分子的选择性溶剂,HBPO不溶于丙酮,而PEO溶于丙酮.这样当HBPO-star-PEO加入丙酮中,在疏水相互作用力的诱导下,HBPO-star-PEO发生自发的分离和聚集.其中HBPO核聚集在一起,而PEO臂也聚集在一起. HBPO-star-PEO分子的聚集导致它们所包含的羟基基团之间的距离大大缩短,从而促使氢键的形成.根据分子表征,我们发现在参加宏观自组装的HBPO-star-PEO分子中,其HBPO核本身还有较多的自由羟基,因此氢键可以在核与核,臂与臂之间发生.氢键的形成进一步驱动了自组装的发生.宏观管子的变温红外光谱研究和封端反应实验验证在宏观管子内存在很强的氢键^[16].通过疏水相互作用力和氢键聚集在一起的HBPO核在非溶剂丙酮中发生坍塌,从而形成凝聚的HBPO核带.核带两边聚集着大量的PEO臂,由于PEO之间的空间排斥,同时为了使体系能量最小,这些PEO臂倾向于采取伸直的构象,并尽可能地垂直于HBPO核带表面,从而形成一个类似图4所示的“三明治”微薄膜(micro-film),这些微薄膜又通过氢键一层接一层(layer by layer)地堆积起来,就形成了宏观薄膜.在图4中,黑带代表凝聚的HBPO核带,波浪线代表一条PEO臂.实际上微薄膜之间,微薄膜内部的HBPO核带和PEO臂带都存在氢键.三明治微薄膜之间的堆积有两种可能模式:一种是微薄膜和微薄膜之间的PEO臂没有交叉,只是一个“头碰头”的接触,称为并列模型(juxtaposed model).在另一种模型中,微薄膜之间的PEO臂相互交叉,故称为交叉模型(interdigita-



图4 三明治微薄膜模型

ted model). 具体模型图参见文献 16 的图 4B、4C.

为了证明上述机理,有必要对宏观自组管子壁的管壁结构进行微观尺度的解剖. 我们采用负离子染色和超薄切片技术获得了管壁样品,并用透射电镜(TEM)对样品进行观察. 我们得到了大量的黑色和灰色条纹(lamella)相间的照片,典型结果见文献 16 的图 4A. 该图证实宏观管子的管壁是由“PEO 带-HBPO 带-PEO 带”交替堆积形成的. TEM 的实验结果很好地支持了前面所提出的基于三明治 micro-film 结构的宏观分子自组装机理. 另外我们根据 TEM 照片中黑色和灰色条纹的厚度,结合参加宏观分子自组装的 HBPO-star-PEO 分子的结构特征,证实并列模型更有可能. 同时我们还发现 HBPO lamella 和 PEO lamella 的厚度不均一(inhomogeneous lamella). 这一点刚好符合超支化聚合物的分子特征,因为参加宏观自组装的 HBPO-star-PEO 分子本身是结构不规则,不完善的(ill-defined),每个 HBPO 核和 PEO 臂的大小本来就不均一,反映在 TEM 照片中,就形成了很多不均一的条纹(inhomogeneous lamella)结构. 这种 inhomogeneous lamella 结构和普通嵌段共聚物的 homogeneous lamella 结构有很大区别,属于一种新的凝聚态结构^[8,17]. 宏观分子自组装机理的提出将对其他不规则大分子的自组装机理具有一定的指导作用.

宏观分子自组是一个新的研究方向. 从逻辑的角度讲,要完善分子自组这个研究领域,除了要

研究微观和介观自组,还必须研究宏观分子自组,否则分子自组这个研究领域就不可能完整. 另外不规则聚合物的自组也是一个值得大力倡导的研究方向,沿着这个研究方向很有可能获得一些新的自组体,得到一些新的自组机理,从而进一步推动分子自组科学的发展.

参 考 文 献

- [1] Whitesides G M, Grzybowski B A. *Science*, 2002, 295 :2418 ; Whitesides G M, Boncheva M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, 99 :4769 ; Terfort A, Bowden N, Whitesides G M. *Nature*, 1997, 383 :162 ; Jackman R J *et al.* *Science*, 1998, 280 :2089 ; Kenis P J, Ismagilov R F, Whitesides G M. *Science*, 1999, 285 :83 ; Jacobs H O *et al.* *Science*, 2002, 296 :323
- [2] Lehn J-M. *Science*, 2002, 295 :2400 ; Lehn J-M. *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*. Weinheim : VCH, 1995
- [3] Menger F M, Lee S S, Tao X. *Adv. Mater.*, 1995, 7 :669 ; Menger F M, Mbadugha B N A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 :875 ; Menger F M, Keiper J S, Caran K L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 :11842
- [4] Oda R *et al.* *Nature*, 1999, 339 :566
- [5] Zhang L., Eisenberg A. *Science*, 1995, 268 :1728 ; Zhang L., Yu K, Eisenberg A. *Science*, 1996, 272 :1777
- [6] Discher D E, Eisenberg A. *Science*, 2002, 297 :967 ; Discher B M *et al.* *Science*, 1999, 284 :1143
- [7] Vanhest J C M *et al.* *Science*, 1995, 268 :1592
- [8] Stupp S I *et al.* *Science*, 1997, 276 :384 ; Hartgerink J D, Beniash E, Stupp S I. *Science*, 2001, 294 :1684
- [9] Kato T. *Science*, 2002, 295 :2414
- [10] Wong G C L *et al.* *Science*, 2000, 288 :2035
- [11] Thomas B N, Safinya C R, Plano R J *et al.* *Science*, 1995, 267 :1635
- [12] Schnur J M. *Science*, 1993, 262 :1669
- [13] Decher G. *Science*, 1997, 277 :1232
- [14] Caruso F, Caruso R A, Mohwald H. *Science*, 1998, 282 :1111
- [15] Martin T, Obst U, Jr. Rebek J. *Science*, 1998, 281 :1842
- [16] Yan D, Zhou Y, Hou J. *Science*, 2004, 303 :65
- [17] Goldacker T *et al.* *Nature*, 1999, 398 :137

封 面 说 明

玫瑰星云是位于麒麟座中的著名电离氢区,距离太阳系 5000 光年,其本身尺度约为 30 光年,主要由位于其中的十几个大质量恒星电离形成. 这些大质量恒星的质量都在 20 个太阳质量以上,它们同时是一个形成不久,年龄只有约 2 百万年的大质量疏散星团的成员. 我们在这个年轻星团的核区边缘首度发现了一系列处于解体过程中的光学喷流系统(见左上插图),这些喷流系统的激发源是尚在形成中的中低质量恒星. 吸积喷发是低质量恒星形成早期的必经演化阶段,由于受到星团中心大质量恒星极强的紫外连续辐射的电离和强星风的影响,这些星的形成过程被严重扭曲,其赖以成长的吸积盘将在较短的时间内被摧毁,质量积累和喷流因此而中止. 这些在正常情况下本可以形成类似于太阳系的中低质量恒星系统,在极端天体环境下最后形成的很可能只是暗弱的褐矮星甚至是只有行星级质量的巨行星. 该发现深化了我们对于星团形成的认识,并为大质量恒星形成区中孤立巨行星的发现提出了一种全新的解释.

(中国科学院国家天文台 李金增)