

·研究简报·

一种具有二维状组装体结构的氢键结合超分子水凝胶的制备*

吴吉伟 唐黎明** 陈 凯 李 斐 燕 良 王毓江

(清华大学化工系 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

关键词 超分子水凝胶, 氢键, 片状结构, 聚集体

近年来,基于低分子量有机凝胶因子(low molecular mass organic gelators)^[1]形成的超分子水凝胶得到了广泛关注.不同于传统的高分子凝胶,超分子水凝胶^[2,3]是依靠凝胶因子的自组装作用形成的,其生物相容性好,且易于降解,因而在药物缓释、组织工程、敏感性材料等方面具有重要的应用前景^[4,5].通常认为凝胶因子基于疏水作用、离子作用、配位作用和氢键作用等自组装形成具有纳米或微米尺度的骨架结构,通过骨架结构相互缠结及对水分子的束缚实现凝胶化^[6].文献中报道的组装体结构包括纤维状、管状、螺旋状或绸带状等^[6,7].组装体结构的不同对凝胶体的形成、结构及性能有重要影响.

最近,我们基于2,6-二氨基吡啶和丁二酸酐合成了一种凝胶因子(DAP),它通过自组装成纤维结构并水凝胶化^[8].为了增加凝胶因子的疏水性,本文以戊二酸酐代替丁二酸酐与2,6-二氨基吡啶反应,合成了另一种凝胶因子2,6-二[N-(羧丙基羰基)氨基]吡啶(简称DPAP),反应式如图1所示.研究发现,由于疏水作用增强,DPAP在纯水和少量1,4-二氧六环(含量不超过15 wt%)的混合溶剂中都能自组装成接近毫米级的二维片状结构,片状结构通过相互搭接形成蜂窝状网络,并最终吸附溶剂分子而形成稳定的凝胶,这种在凝胶中形成的大尺寸片状组装体还鲜见文献报道.

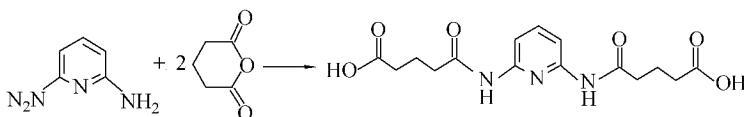


Fig. 1 Synthesis of DPAP

1 单体的合成及结构分析

采用与文献[8]类似的方法,基于2,6-二氨基吡啶和戊二酸酐,合成DPAP,产率为60.0%,熔程为176~178℃.

以氘代DMSO为溶剂,采用Bruker-500型核磁共振仪(500 M)分析产物的氢核磁谱图,各峰(δ)的归属为12.063 (2H, COOH), 10.014 (2H, NH), 7.709 (3H, pyridyl H), 2.445~2.416 (4H, CH₂), 2.271~2.242 (4H, CH₂), 1.818~1.775 (4H, CH₂),各峰的面积为10.0、10.2、14.5、18.7、20.3和20.3,面积比接近图1结构式中的氢质子数比2:2:3:4:4:4.

采用Nicolet560型ATR-FTIR红外分析仪测定DPAP粉末以及DPAP干凝胶的红外谱图,由图2可见粉末和干凝胶的出峰位置完全相同.各个特征吸收峰归属如下,3288 cm⁻¹为酰胺键N—H伸缩振动峰,3066 cm⁻¹为对应处于二聚体缔合状态的羧羟基伸缩振动峰^[9],2547 cm⁻¹为吡啶基与羧基间形成氢键缔合状态的伸缩振动峰^[10],1724 cm⁻¹为游离羧基上的羰基峰,1674 cm⁻¹为酰胺羰基峰以及形成氢键的羧羰基峰的叠加峰,结合3288 cm⁻¹的酰胺键上N—H伸缩振动峰,表明酰胺键中N—H也参与形成氢键^[11].游离羧基的存在表明干凝胶骨架结构具有一定的亲水性.

* 2006-07-17 收稿,2006-08-22 修稿 国家自然科学基金(基金号 20574041)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: tanglm@tsinghua.edu.cn

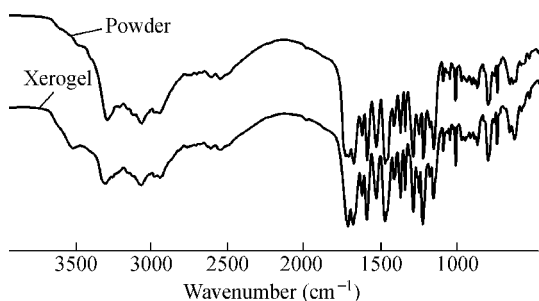


Fig. 2 FT-IR spectra of DPAP powder and xerogel

2 水凝胶的制备及结构表征

将 0.08 g 的 DPAP 和 1.92 g 去离子水加入小瓶中,封口后置于 95℃ 的油浴中,待体系变为黄褐色透明溶液后,将瓶置于 25℃ 的室温下自然冷却,冷却速度为 4 K/min.在冷却过程中,首先产生微细的纤维状结构,然后纤维逐渐增多,并在长度和宽度方向上同时增加,形成肉眼可见的片状结构,2 min 后整个体系成为略透明的淡黄色凝胶,凝胶化过程如图 3 所示.将瓶倒置后,凝胶结构不会破坏,体现出典型超分子凝胶的特点^[6].用手摇晃装有凝胶的小瓶,凝胶结构保持稳定.而对同样浓度(4 wt%)的 DAP 凝胶,在剪切作用下会转变成流动状态^[8].固定 DPAP 浓度为 4 wt%,在 1,4-二氧六环与水的混和溶剂体系中,当 1,4-二氧六环占总溶剂量的 1 wt%、5 wt%、10 wt% 和 15 wt% 时,采用同样的方式都可形成凝胶.而当 1,4-二氧六环含量在 20 wt% 以上时,体系保持溶液状态,没有凝胶生成.完全以 1,4-二氧六环为溶剂,在室温下静置一天后得到大量密集的针状晶体.

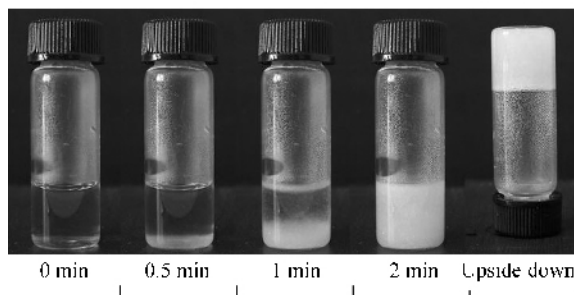


Fig. 3 Gelation process in DPAP aqueous solution

将在高温下形成的 DPAP 水溶液倒入锡纸盒中,自然冷却形成凝胶,其外观如图 4(a) 所示,凝胶具有良好的自支撑特点,并具有一定的弹性.自然风干至恒重,得到如图 4(b) 所示的干凝胶,同样表现出良好的自支撑特点,肉眼观测到干凝胶具有由片状骨架结构形成的蜂窝状结构.

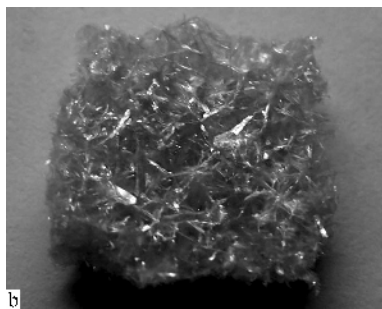
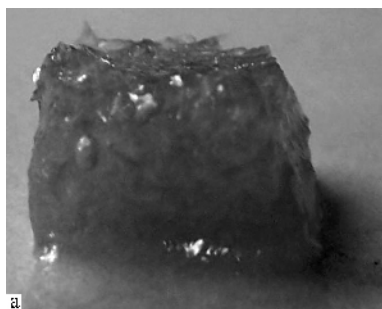


Fig. 4 Appearance of hydrogel and xerogel formed in DPAP aqueous solution
a) Hydrogel ; b) Xerogel

将不同溶剂配比下形成的干凝胶切片并喷金后,用 JSM-7401F 型扫描电镜观察,结果见图 5 所示.在纯水和 1,4-二氧六环(10 wt%) 与水的混和溶剂体系中都得到了长方形的片状结构,它们的最大尺寸分别达到 $250\text{ }\mu\text{m} \times 80\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $600\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$,在混合溶剂体系中的尺寸明显高于纯水中的尺寸,在凝胶体中形成如此大的组装体结构还鲜见文献报道,这种结构改善了水凝胶的稳定性.图中的不规则碎片是在制样过程中,由于片状结构破坏而产生的.由图 5(b) 可见片状结构的边缘很规则,厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$,大大小于长度和宽度,表明 DPAP 易于在长度和宽度方向上自组装.观察在纯 1,4-二氧六环体系中形成的纤维状晶体(图 5d),其尺寸为 $250\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$,表明 DPAP 分子仅在长度方向上进行择优取向.

由 FT-IR 谱图可以看出,DPAP 粉末和干凝胶都存在相同的氢键作用,据文献报道吡啶环上的 N 与邻位酰胺基上的 N—H 可与羧基中的羟基和羰基形成二重氢键结构^[12],可以认为 DPAP 分子间主要依靠氢键作用形成组装体结构,游离羧基赋予骨架以亲水性,两者共同作用导致凝胶的产生.而在纯 1,4-二氧六环溶剂中,由于缺少与溶剂分子的结合力,DPAP 只形成针状晶体.

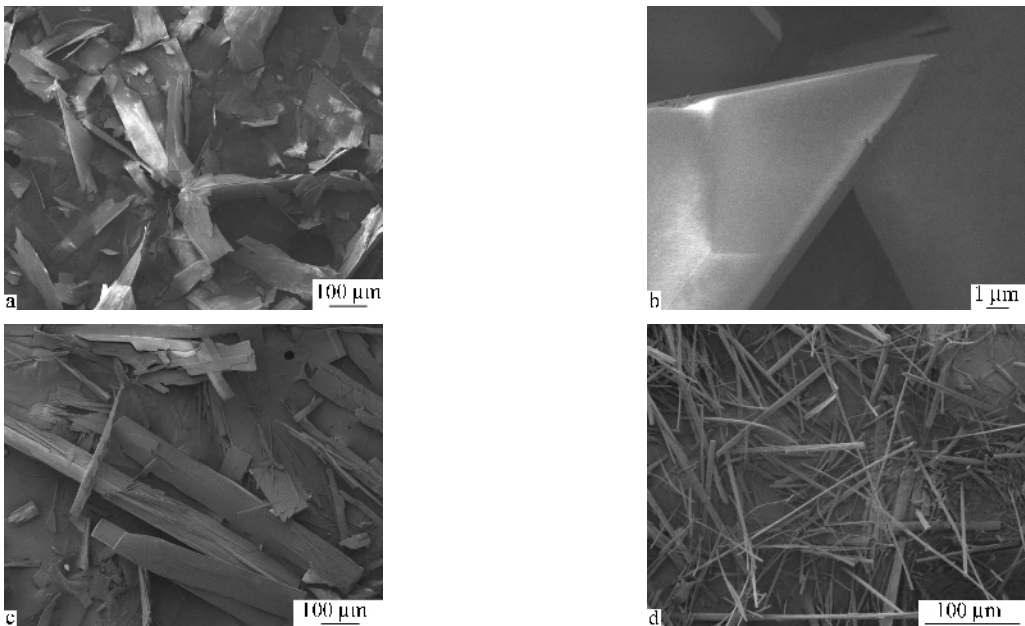


Fig. 5 SEM photographs of different sample
a) Xerogel ;b) Cross-section of xerogel formed in DPAP aqueous solution ;c) Xerogel formed in DPAP mixed solution at 10 wt% 1,4-dioxane ;
d) Crystals formed in DPAP 1,4-dioxane solution

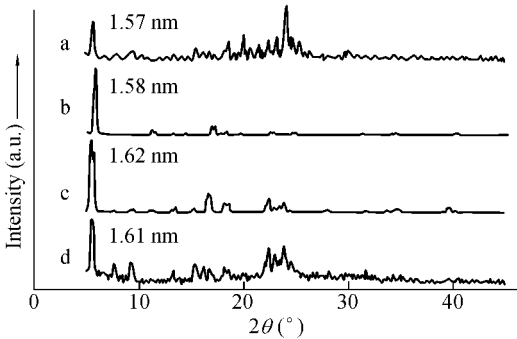


Fig. 6 Powder XRD diagrams of various samples
a) DPAP powder ;b) Xerogel formed in aqueous solution ;
c) Xerogel formed in mixed solution at 10 wt% 1,4-dioxane ;
d) DPAP crystal formed in 1,4-dioxane

利用 Bruker XRD D8 Advance 型多晶 X 射线衍射仪测定不同 DPAP 样品的粉末衍射谱图, 结果见图 6. 可以看出, 干凝胶样品及针状晶体均在 $2\theta = 5.6^\circ$ 处存在最强峰, 对应晶面距 d 为 1.580 nm. 通过 MOPAC 算法, 利用 Chem3D 模拟得到 DPAP 分子长度为 1.895 nm. 考虑到 DPAP 分子依靠氢键结合形成的长链与此晶面呈一定角度 (如图 7) [13,14], 可认为晶面距 d 与分子链中重复单元的尺度相符, 即分子链连接方向即为组装体结构的主要生长方向. 与粉末及纤维状样品相比, 干凝胶样品在 $2\theta = 16.64^\circ$ 处还出现了择优取向. 通过

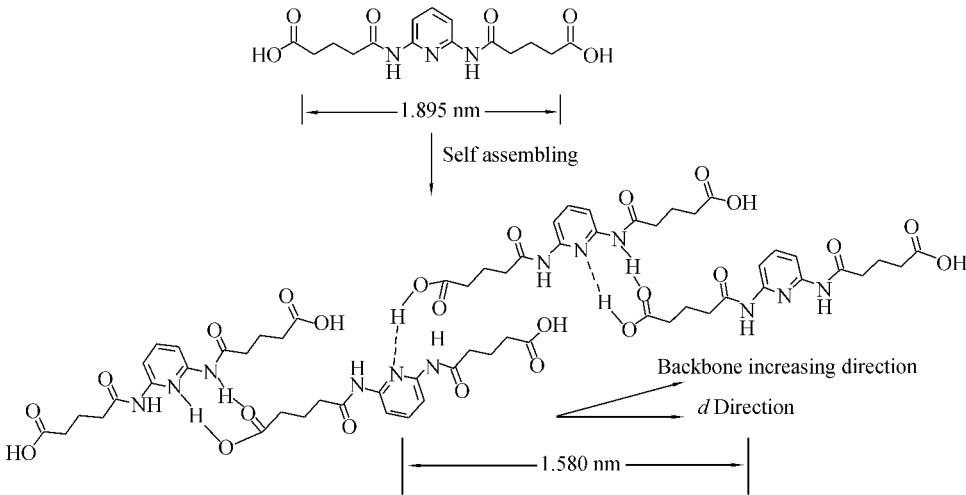


Fig. 7 Possible molecular arrangement of DPAP in gel state

对比 $2\theta = 5.6^\circ$ 处峰,可见混合溶液体系中的样品比纯水体系中的样品具有更强的 $2\theta = 16.64^\circ$ 峰,这是由于体系疏水作用增强,进一步促进分子在此方向上的排列,表现在片状结构宽度上的增加.

而在纯 1,4-二氧六环体系中,由于缺少疏水聚集作用,在宽度方向上没有择优取向,仅得到纤维状聚集体.

REFERENCES

1 Terech P, Weiss R G. Chem Rev, 1997, 97 3133 ~ 3159
2 Wang G, Hamilton A D. Chem Commun, 2003, 310 ~ 311
3 Wang Y J, Tang L M, Wang Y. Chem Lett, 2006, 35 548 ~ 549
4 Lee K Y, Mooney D J. Chem Rev, 2001, 101 1869 ~ 1879
5 Miyataa T, Uragamia T, Nakamaeb K. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002, 54 79 ~ 98
6 Lara A E, Hamilton A D. Chem Rev, 2004, 104 1201 ~ 1217
7 Trivedi D R, Ballabh A, Dastidar P. Crystal Growth & Design, 2006, 6 763 ~ 768
8 Yan Liang(燕良), Tang Liming(唐黎明), Wang Yujiang(王毓江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (5) 736 ~ 739
9 Chen Dongzhong(谌东中), Wan Lei(万雷), Fang Jianglin(方江邻), Yu Xuehai(余学海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (6) 734 ~ 737
10 Pourcain C B S, Griffin A C. Macromolecules, 1995, 28 4116 ~ 4121
11 Gao P, Zhan C, Liu L Z, Zhou Y B, Liu M H. Chem Commun, 2004, 1174 ~ 1175
12 Kato T, Mizoshita N, Kanie K. Macromol Rapid Commun, 2001, 22 797 ~ 814
13 Jung J H, Shinkai S, Shimizu T. Chem Eur J, 2002, 8 2684 ~ 2690
14 He C, Donald A M, Griffin A C. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1998, 36 1617 ~ 1624

PREPARATION OF A HYDROGEN BONDED SUPRAMOLECULAR HYDROGELS WITH TWO DIMENSIONAL AGGREGATE STRUCTURE

WU Jiwei, TANG Liming, CHEN Kai, LI Fei, YAN Liang, WANG Yujiang
(Laboratory of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A new hydrogelator, 2,6-di [*N*-(carboxypropylcarbonyl) amino] pyridine (defined as DPAP) was synthesized from 2,6-diaminopyridine and glutaric anhydride by a one-step procedure. Self-supporting supramolecular hyrogels were formed through cooling DPAP aqueous solution and DPAP mixed solution of 1,4-dioxane and water with 1,4-dioxane content no more than 15 wt% . However, only fiber-like crystals were obtained in pure 1,4-dioxane system. SEM observation of the xerogels indicated that the gelator molecules assembled into large sized sheet-like aggregates. The powder XRD diagrams indicated that the xerogel samples possess onset diffraction at $5.6^\circ(2\theta)$,corresponding to a *d* spacing of 1.580 nm. Such a length corresponded well with DPAP molecular length of 1.895 nm if considering the aggregating chain tilting with respect to the normal to the layer plane. So the hydrogen bonded molecular chain direction represents the main aggregating direction. Meanwhile, the xerogel samples have another preferred diffraction at $16.64^\circ(2\theta)$ due to the preferred arrangement of molecules under the help of hydrophobic association, therefore resulting in two-dimensional aggregating structure.

Key words Supramolecular hydrogel, hydrogen bond, Sheet-like structure, Aggregate