

· 快报 ·

四重氢键调控有机凝胶的宏观自组装^{*}

陆海旭 唐黎明^{**}

(清华大学化工系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 合成了一种带有脲基嘧啶酮(ureidopyrimidinone, UPy)四重氢键单元的甲基丙烯酸酯类单体 MAMIS,并用氢核磁(¹H-NMR)、红外光谱(FTIR)、电喷雾质谱(ESI-MS)和元素分析确认其结构.以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,基于 MAMIS 及丙烯酸酯类单体的自由基共聚,合成了一种带有 UPy 单元的有机凝胶,采用元素分析、红外光谱和扫描电子显微镜(SEM)表征了凝胶的组成及形貌,并采用差示扫描量热仪(DSC)测定了干凝胶的玻璃化转变温度(T_g).与不含 UPy 单元的凝胶相比,UPy 单元的引入显著提高了干凝胶的 T_g ,但基本不影响凝胶的微观形貌.研究了 UPy 凝胶在 UPy 四重氢键驱动下的宏观自组装行为,结果表明 UPy 凝胶块在甲苯中聚集,在 DMSO 中分离,该过程可多次重复.随着 UPy 单元含量的增加及溶剂极性的降低,凝胶块的结合强度逐渐增加,体现出溶剂敏感性.基于四重氢键驱动的宏观自组装,可以实现染料分子在不同凝胶块间的传递.

关键词 宏观自组装, UPy 单元, 四重氢键, 有机凝胶

自 1987 年 Lehn 提出超分子化学以来^[1],人们基于非共价相互作用构建了各种功能分子自组装体系,但是,有关宏观尺度自组装的报道相对较少.目前,研究者采用亲疏水相互作用^[2,3]、毛细作用^[4,5]、磁相互作用^[6,7]、静电相互作用^[8,9]、分子识别作用^[10,11]等构建宏观自组装体系,但尚未见报道以多重氢键识别作用构建的宏观自组装体系.氢键作为一种非共价作用在超分子自组装中扮演着重要的角色,以氢键阵列形式出现的多重氢键具有高的结合强度,并且能够通过精确配对产生特异性识别作用.自 1998 年 Meijer 等^[12]首次报道 UPy 四重氢键单元以来,UPy 单元因其简单的制备方法和极高的结合常数,已被用于超分子聚合物^[13,14]、自组装^[15,17]以及自愈合材料^[18,19]等方面的研究.

最近,我们基于自由基共聚反应,将 UPy 单元引入有机凝胶,并探索在 UPy 四重氢键作用下凝胶块的宏观自组装行为,结果表明在宏观尺度的自组装体系中,UPy 四重氢键识别作用具有可逆性和溶剂敏感性.

1 单体 MAMIS 的合成与表征

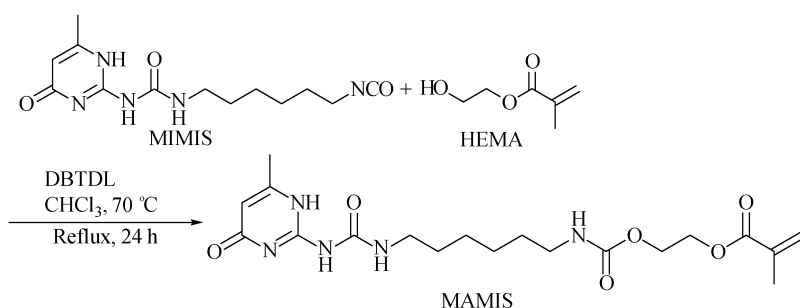
采用两步法合成带有 UPy 单元的甲基丙烯酸酯类单体 MAMIS,其合成路线如式 1 所示.首先,通过 6-甲基-异胞嘧啶和六亚甲基二异氰酸酯反应,合成单异氰酸酯基甲基异胞嘧啶(monoisocyanato methylisocytosine, 简称 MIMIS)^[13].然后采用与文献^[16]类似的方法,通过 MIMIS 与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)反应,合成单体 MAMIS.向装有磁力搅拌、回流冷凝管和干燥管的单口瓶中加入 3.4 g MIMIS、10 mL HEMA 以及 150 mL 的氯仿,滴加 2 滴催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),在 70 °C 下回流反应,1 h 后反应体系变为澄清溶液.回流 24 h 后冷却至室温,减压蒸馏除去大部分氯仿,将剩余物滴入大量石油醚中沉淀,所得沉淀物用大量石油醚和去离子水洗涤 3 到 4 次,于 40 °C 下真空干燥 2 天,得到 4.6 g 白色固体粉末,产率为 92.6%,高于文献报道的 86%^[16].

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ , 如图 1 所示): 1.37 (t, 4H, i), 1.50 ~ 1.61 (m, 4H, h), 1.94 (s, 3H, k), 2.23 (s, 3H, f), 3.10 ~ 3.25 (m,

^{*} 2013-05-21 收稿,2013-06-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174079,20874055)和国家高技术发展计划(863 计划,项目号 2009AA062903)资助项目.

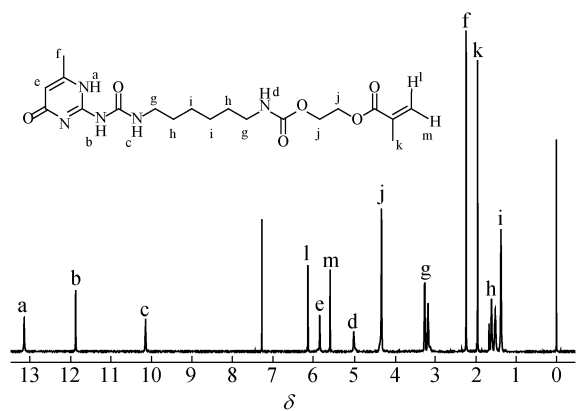
^{**} 通讯联系人, E-mail: tanglm@tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13183



Scheme 1 Synthesis of MAMIS

4H, g), 4.32 (s, 4H, j), 5.00 (s, 1H, d), 5.58 (s, 1H, m), 5.84 (s, 1H, e), 6.13 (s, 1H, l), 10.14 (s, 1H, c), 11.86 (s, 1H, b), 13.13 (s, 1H, a). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3325 (N—H), 2958, 2858 (C—H), 1718 (丙烯酸酯 C=O), 1697 (UPy C=O), 1668 (酰胺 C=O), 1587 (UPy C=C), 1531 (N—H, C—N), 1300 (丙烯酸酯 CO—O), 1259 (C—N), 1175 (丙烯酸酯 O—C—C). ESI-MS: m/z 424.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 446.3 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$, 869.2 $[2\text{M} + \text{Na}]^+$, 891.3 $[2\text{M} + 2\text{Na}]^+$. $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_6$ 元素分析, 计算值: C 53.89%, H 6.90%, N 16.54%; 实测值: C 54.51%, H 6.781%, N 17.19%.

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of MAMIS

2 UPy 凝胶的制备与表征

以 MAMIS、甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) 为聚合单体, 新戊二醇二丙烯酸酯 (NPGDA) 为交联剂, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 二甲基亚砜 (DMSO) 为溶剂, 固定 MMA 与 BA 的摩尔比为 2:1, NPGDA 为总单体摩尔量的 3%, 改变 MAMIS 的摩尔量, 通过传统自由基聚合, 合成一系列不同 MAMIS 含量的有机凝胶 (简称 UPy 凝胶, UPy-gel).

以合成 MAMIS 摩尔含量为 12.5% 的凝胶为

例, 先将 0.1915 g MAMIS 单体加入 60 °C 下的 3.5 mL DMSO 中, 冷却后成为澄清溶液, 然后加入 0.1984 g MMA、0.1308 g BA、0.0329 g NPGDA 和 0.0052 g AIBN, 溶解后密封, 超声 10 min, 在 60 °C 油浴中反应过夜, 将凝胶取出, 用 DMSO 浸泡洗涤至少 24 h, 期间更换 2~3 次溶剂, 以除去残留的单体. 作为对比, 采用相同方法制备了不含 UPy 单元的对照凝胶 (简称 blank-gel). 除了特别说明, 下面主要研究 MAMIS 含量为 12.5% 的凝胶样品.

由于单体中只有 MAMIS 含氮, 经计算原料 (包括 MAMIS 和 AIBN) 中 MAMIS 的氮元素含量为 5.98%, 其中 AIBN 的氮元素含量仅为 0.3%. 采用元素分析仪测定 UPy-gel 干凝胶和对照干凝胶的元素含量, 结果表明 UPy 干凝胶中的氮元素含量为 4.89%, 而对照干凝胶的氮元素含量仅为 0.04%, 经计算可知, 80% 以上的 MAMIS 单体已聚合到 UPy 凝胶中.

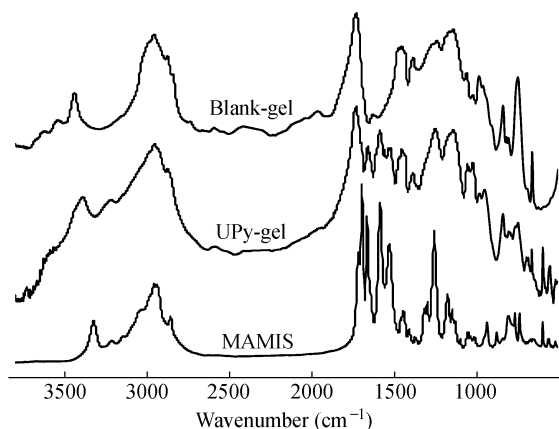


Fig. 2 FTIR spectra of dried blank-gel, dried UPy-gel and MAMIS

测定不同样品的红外光谱, 结果于图 2 所示, 通过与 MAMIS 和对照干凝胶的红外光谱对比可知, UPy 凝胶在 1697 cm^{-1} (UPy C=O)、 1668

cm^{-1} (酰胺 $\text{C}=\text{O}$)、 1587 cm^{-1} (UPy $\text{C}=\text{C}$) 和 1531 cm^{-1} ($\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{N}$) 处均出现属于 UPy 单元的特征峰,而对照干凝胶的红外光谱没有这些出峰,这说明 UPy 凝胶中具有 UPy 单元.

将新制备的 UPy 凝胶和对照凝胶分别浸泡在叔丁醇中 24 h,期间定时更换叔丁醇,以置换凝胶中的 DMSO 溶剂. 浸泡后的凝胶块经冷冻后置于冷冻干燥机干燥 24 h,取出后在液氮中脆断,用扫描电子显微镜 (SEM) 观察断面形貌. 如图 3 所示,UPy 凝胶与对照凝胶均具有大量孔洞结构,表明 UPy 单元的引入不会影响凝胶的微观结构. 但由于在制样过程中,UPy 凝胶在叔丁醇中发生收缩,其孔洞尺寸 ($0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$) 要小于对照凝胶的孔洞尺寸 ($5\sim20\text{ }\mu\text{m}$).

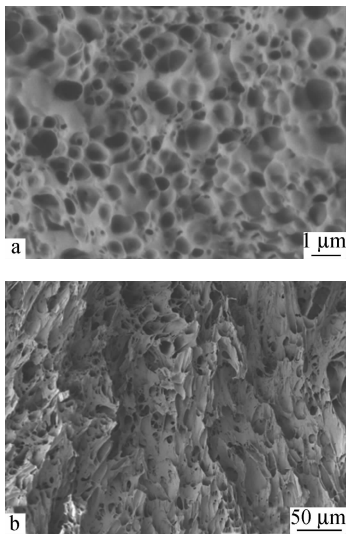


Fig. 3 SEM images of (a) UPy-gel and (b) blank-gel

UPy 干凝胶和对照干凝胶的 DSC 分析结果见图 4,可以看出,UPy 干凝胶的 T_g 为 $32.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,比对照干凝胶的 T_g ($11.0\text{ }^{\circ}\text{C}$) 高了 $21.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是由于在 UPy 干凝胶中,分子链间的 UPy 四重氢键相互作用阻碍了链段运动,导致 T_g 升高.

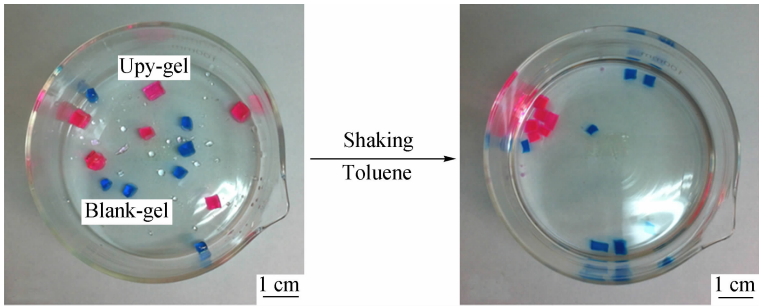


Fig. 5 Macroscopic self-assembly of UPy-gels (red) in toluene with the blank-gels (blue) as the control

3 UPy 凝胶的宏观自组装

为了便于观察,将 UPy 凝胶置于食用色素樱桃红染料 (FD&C Red No. 3) 的 DMSO 溶液中浸泡过夜染色,然后取出用干净的 DMSO 冲洗若干次,以去除凝胶表面的染料. 类似地,用食用色素亮蓝染料 (FD&C Blue No. 1) 将对照凝胶染色. 用刀片将染色凝胶切成长宽约 5 mm 的方块,并用 DMSO 冲洗数次.

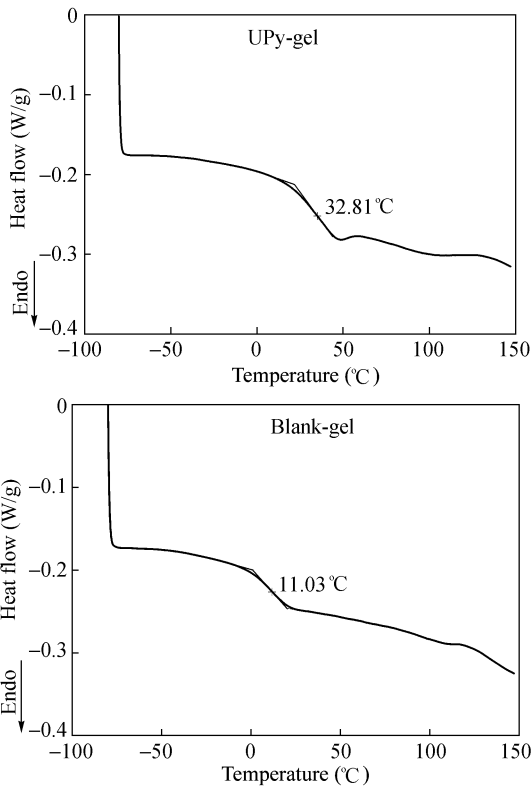


Fig. 4 DSC curves of dried UPy-gel and dried blank-gel

将切好的 UPy 凝胶小块放入装有甲苯的结晶皿中,置于旋转摇床上. 启动摇床均匀转动摇晃,甲苯中的 UPy 凝胶块通过彼此表面上的 UPy 四重氢键作用聚集在一起. 如将 UPy 凝胶块和对照凝胶块都加入甲苯中,经摇晃后,只有 UPy 凝胶聚集在一起 (如图 5). 这说明在肉眼可见的宏

观尺度上,UPy 四重氢键识别作用能够促使凝胶块进行宏观自组装.

将甲苯中聚集在一起的 UPy 凝胶块放入 DMSO 中,它们逐渐分离成独立的凝胶块,再转移

至甲苯中,经摇晃后,UPy 凝胶小块再次聚集在一起,且该过程可以反复多次(如图 6). 这说明,在 UPy 四重氢键的驱动下,UPy 凝胶的宏观自组装具有可逆性.

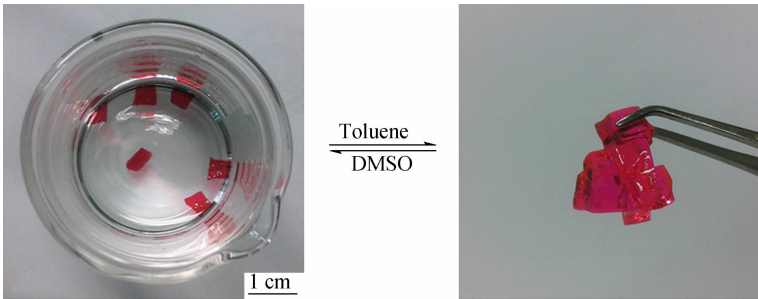


Fig. 6 Aggregation in toluene and disaggregation in DMSO of UPy-gels

根据 Meijer 等的报道^[12],在 DMSO 中,UPy 以 6[1H]-嘧啶酮形式(具有 ADD 型氢键阵列)存在,分子间不能形成强的氢键作用;而在甲苯中,UPy 以 4[1H]-嘧啶酮形式存在,分子间能够形成自识别 AADD 型四重氢键. 当将凝胶从 DMSO 转移至甲苯中,以 4[1H]-嘧啶酮的形式存在的 UPy 单元通过互变异构转变为 6[1H]-嘧啶酮形式,这样使 UPy 单元间形成四重氢键相互作用,驱动凝胶块结合在一起;当聚集的 UPy 凝胶

浸入 DMSO 中,由于 DMSO 分子是很强的氢键质子受体,与 UPy 结构中的质子受体竞争,导致分子间氢键的解离,凝胶间失去结合力而相互分离(见图 7). 将 UPy 凝胶置于 DMSO 中浸泡至平衡,取出后在 40 ℃ 下真空烘干至恒重得到干凝胶,根据干凝胶和平衡湿凝胶的质量,可算出以 DMSO 为溶剂时 UPy 凝胶的溶胀率为 90%;将 UPy 凝胶置于甲苯中浸泡至平衡,测得其溶胀率为 54%,说明凝胶内部分子间氢键的形成导致凝胶收缩.

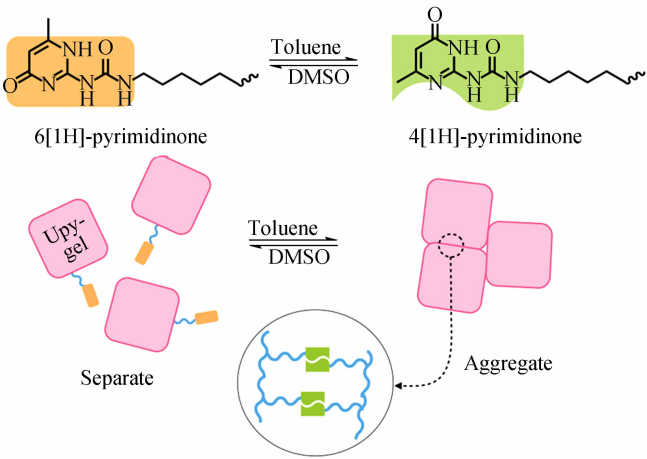


Fig. 7 Equilibrium between tautomeric forms of UPy units and reversible assembly of UPy-gels

固定摇床转速为 100 r/min,在甲苯中测定不同 UPy 含量对凝胶块聚集行为的影响. 结果发现,当 MAMIS 用量为 3% 和 8% 时,UPy 凝胶块经摇晃后无法聚集在一起,这是由于凝胶表面的 UPy 单元数量太少,氢键结合力低于凝胶碰撞产生的反弹力所致;当 MAMIS 的用量为 10% 和 12.5% 时,UPy 凝胶碰撞后,能以 2~3 块聚集在

一起;当 MAMIS 含量达到 15% 或更高时,所有的 UPy 凝胶块都能聚集在一起,并且加大摇床转速至最大(240 r/min)也不会散开,可用镊子一次全部夹出,表明凝胶之间的结合力足以支撑凝胶自身的重力(如图 6 所示).

在不同溶剂中,UPy 单元间形成二聚体的结合常数不同,在 DMSO 中无法形成四重氢键,在

甲苯中结合常数可达 10^8 mol/L^{-1} [20]. 对于 MAMIS 摩尔分数为 15% 的 UPy 凝胶样品, 在 DMSO 或 *N,N*-亚甲基甲酰胺 (DMF) 这样强极性溶剂中, 四重氢键被破坏, UPy 凝胶无法聚集. 而在四氢呋喃这样中等极性的溶剂中, UPy 凝胶能聚集在一起, 但是结合强度较弱, 遇到强烈震荡时, 聚集的凝胶会被碰撞开. 而在甲苯、正庚烷等非极性溶剂中, UPy 凝胶聚集的结合强度很高, 高速震荡 (摇床转速 240 r/min) 下仍能保持聚集状态. 向甲苯中加入几滴三氟乙酸, 由于三氟乙酸对氢键的破坏作用, 聚集在一起的 UPy 凝胶会逐渐散开. 如向甲苯中加入 DMSO 直至二者体积比为 1:1, 这时 UPy 单元在混合溶剂中同时以两种异构体形式存在, 由于结合强度大大减弱, UPy 凝胶也会散开. 上述结果表明, UPy 凝胶的宏观自组装具有溶剂敏感性.

将樱桃红染色的 UPy 凝胶块和未染色的 UPy 凝胶块同时置于甲苯中, 它们在四重氢键的驱动下聚集在一起, 静置 3 h 后, 可以看到色素从染色的凝胶逐渐扩散至未染色的凝胶中, 而不会扩散至甲苯中 (见图 8). 由于染料分子易溶于 DMSO 而难溶于甲苯, 所以染色 UPy 凝胶中的染料分子不会扩散至甲苯中. 当 UPy 凝胶在四重氢键驱动下聚集在一起, 可使凝胶内部的 DMSO 溶剂形成一个连通的微环境, 染料分子选择性地从染色凝胶传递到未染色凝胶中, 该过程是通过四重氢键

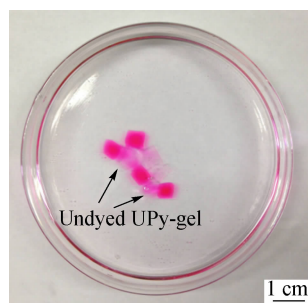


Fig. 8 Diffusion of dye molecules from dyed UPy-gels into undyed ones under driving of macroscopic self-assembly

驱动宏观自组装实现的, 体现出宏观自组装对物质传递的调控作用.

4 结论

采用氢核磁、红外、电喷雾质谱和元素分析确认了 MAMIS 的结构. 采用自由基聚合制备了具有 UPy 单元的有机凝胶, 并采用红外光谱、元素分析和扫描电子显微镜表征了凝胶的组成及形貌, UPy 单元的引入显著提高干凝胶的 T_g , 但基本不影响凝胶的微结构. 通过研究 UPy 凝胶的宏观自组装行为发现, UPy 凝胶在甲苯中聚集, 在 DMSO 中解聚, 该过程可多次重复, 具有可逆性. 随着 UPy 单元含量的增加或溶剂极性降低, UPy 凝胶的结合强度逐渐增加. 基于 UPy 凝胶的宏观自组装, 可使染料分子在不同凝胶间传递.

REFERENCES

- 1 Lehn J M. Angew Chem Int Ed, 1988, 27: 89 ~ 112
- 2 Lahann J. Science, 2003, 299: 371 ~ 374
- 3 Yu H, Iyoda T, Ikeda T. J Am Chem Soc, 2006, 128: 11010 ~ 11011
- 4 Bowden N, Terfort A, Carbeck J, Whitesides G. Science, 1997, 276: 233 ~ 235
- 5 Pisula W, Kastler M, Wasserfallen D, Davies R J, García-Gutiérrez M, Müllen K. J Am Chem Soc, 2006, 128: 14424 ~ 14425
- 6 Whitesides G M, Grzybowski B. Science, 2002, 295: 2418 ~ 2421
- 7 Boncheva M, Andreev S A, Mahadevan L, Winkleman A, Reichman D R, Prentiss M G, Whitesides S, Whitesides G M. Proc Natl Acad Sci, 2005, 102: 3924 ~ 3929
- 8 Grzybowski B A, Winkleman A, Wiles J A, Brumer Y, Whitesides G M. Nat Mater, 2003, 2: 241 ~ 245
- 9 McCarty L S, Winkleman A, Whitesides G M. Angew Chem Int Ed, 2007, 46: 206 ~ 209
- 10 Yamaguchi H, Kobayashi Y, Kobayashi R, Takashima Y, Hashidzume A, Harada A. Nat Commun, 2012, 3: 603
- 11 Hashidzume A, Zheng Y, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. Macromolecules, 2013, 46(5): 1939 ~ 1947
- 12 Beijer F, Sijbesma R P, Kooijman H, Spek A, Meijer E W. J Am Chem Soc, 1998, 120: 6761 ~ 6769
- 13 Li Botian (李勃天), Tang Liming (唐黎明), Qiu Yipeng (邱义鹏), Wang Yu (王宇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (6): 581 ~ 585
- 14 Aida T, Meijer E W, Stupp S I. Science, 2012, 335: 813 ~ 817
- 15 Wang Y, Cao Y, Qiu Y, Tang L. Macromol Rapid Commun, 2007, 29: 258 ~ 263
- 16 Berda E B, Foster E J, Meijer E W. Macromolecules, 2010, 43: 1430 ~ 1437

- 17 Bertrand A, Lortie F, Bernard J. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33:2062 ~ 2091
- 18 Hentschel J, Kushner AM, Ziller J, Guan Z. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51:10561 ~ 10565
- 19 Herbst F, Döhler D, Michael P, Binder W H. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34:203 ~ 220
- 20 Söntjens S H M, Sijbesma R P, van Genderen M H P, Meijer E W. *J Am Chem Soc*, 2000, 122:7487 ~ 7493

MACROSCOPIC SELF-ASSEMBLY OF ORGANOGELS THROUGH QUADRUPLE HYDROGEN BONDING

Hai-xu Lu, Li-ming Tang

(*Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education of China, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A methyl acrylate monomer MAMIS with ureidopyrimidinone (UPy) unit was synthesized. The molecular structure of MAMIS was confirmed by ^1H nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) spectrum, Fourier-transform infrared (FTIR) spectrum, electrospray ionization-mass (ESI-MS) spectrum and elemental analysis. A kind of organogel with UPy units (defined as UPy-gel) was prepared through traditional radical copolymerization of MAMIS and other acrylate monomers in DMSO. The chemical composition and morphology of the UPy-gel were characterized by elemental analysis, FT-IR, and scanning electron microscopy (SEM). The glass transition temperature (T_g) of the gels was measured by using a differential scanning calorimeter (DSC). Compared with the organogels without UPy units, the UPy-gel displays similar microscopic morphology and an increased T_g . The macroscopic assembly of the gels under the driving of UPy quadruple hydrogen bonding was further investigated. The results indicated that the UPy-gel pieces aggregated together in toluene, and the aggregated UPy-gels gradually separated in DMSO. This process could be repeated for many times. As increasing the content of UPy units in the gels or by using a solvent with lower polarity, the aggregation strength of the gels became higher, demonstrating the solvent-sensitivity of the gels. Driven by quadruple hydrogen bonding, the macroscopic assembly of the gels enabled the transmission of dye molecules from dyed gels to undyed ones.

Keywords Macroscopic self-assembly, UPy unit, Quadruple hydrogen bond, Organogel