



专题论述

超两亲分子: 可控组装与解组装

张希*, 王朝, 王治强

有机光电子与分子工程教育部重点实验室; 清华大学化学系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: xi@mails.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2010-09-14; 接受日期: 2010-10-05

doi: 10.1360/032010-641

摘要 与基于共价键的两亲性分子相对照, 超两亲分子系指基于非共价键构筑的两亲分子. 基于超分子体系的分子工程学的思想, 本文总结了超两亲分子的各种类型, 包括小分子型、聚合物型和响应性超两亲分子等, 以及组装超两亲分子的各种推动力, 如主客体相互作用、基于电荷转移作用和不同分子间的协同作用等. 研究表明, 超两亲分子的研究既可丰富传统的胶体界面化学, 又为高级结构的可控组装提供了新的构筑基元, 并为制备功能超分子材料开拓了新的途径.

关键词超两亲分子
可控组装与解组装
超分子工程学
功能超分子材料

1 引言

两亲分子指同时含有亲水部分和疏水部分的分子, 亲疏水两部分一般通过共价键而连接. 众所周知, 这类两亲性分子在水溶液中自组装形成各种超分子结构, 如胶束、囊泡等. 这类超分子结构形成的本质是疏水效应, 而其分子自组装的化学基础是亲水和亲脂两亲性. 因此, 如果能够可控和可逆地调控两亲性, 就可能实现可控自组装与解组装^[1].

与传统的两亲分子相对照, 超两亲分子(superamphiphile 或是 supramolecular amphiphile)是指基于非共价键构筑的两亲分子^[2]. 在超两亲分子中, 构筑基元通过非共价键相互连接, 因此, 这一非共价合成的方法, 可有效避免一些繁琐的化学合成, 并实现构筑基元的高效利用. 同时, 在非共价键合成中, 可以很方便地引入合适的功能基元, 组装功能超两亲分子. 另外, 由于非共价键具有良好的可控性和可逆性, 可以通过外界刺激响应, 调控其两亲性, 实现可控的自组装与解组装.

基于超两亲分子的概念, 可以构筑各种结构和功能的超两亲分子. 以我们最近的研究工作为例, 本文介绍了如何通过不同的非共价键组装超两亲分子,

包括小分子型超两亲分子、高分子型超两亲分子、响应性超两亲分子等, 并讨论以制备功能超分子材料和表面材料. 如图 1 所示, 我们通过构筑基元的合理设计, 可以组装具有不同拓扑结构的超两亲分子, 既可以与传统两亲分子类似的拓扑结构, 又可以创造崭新拓扑结构的超两亲分子. 例如既可以制备传统的 bola 型或是 gemini 型这些拓扑结构的超两亲分子, 还能得到轮烷型超两亲分子这种传统两亲分子中无法得到的拓扑结构. 这一领域的发展将大大丰富功能超分子体系的分子工程学, 并发展新型的自组装功能材料.

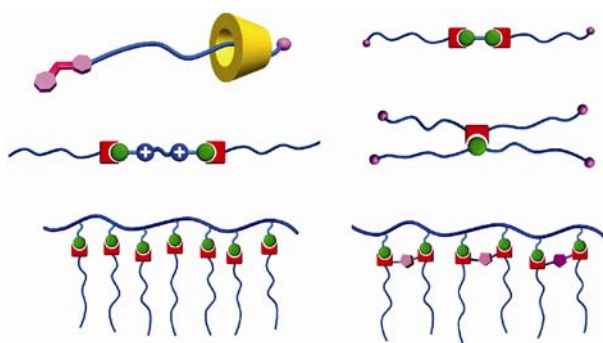


图 1 超两亲分子的分子工程学

2 小分子型超两亲分子

基于共价键, 人们可以设计与合成具有不同拓扑结构的超两亲分子. 相应地, 基于非共价键, 人们可以设计与组装具有不同拓扑结构的超两亲分子. 组装的推动力可以是单纯某种分子间相互作用, 也可以是几种分子间相互作用共同作用或协同作用.

2.1 基于主客体相互作用的超两亲分子

主客体相互作用是一种常见的非共价键相互作用. 大环分子如冠醚、杯芳烃、葫芦脲以及环糊精等为主体分子可以识别相应的客体分子, 其相互作用的强度与主客体分子的结构及其环境有关. 以 α -环糊精为例, 其含有疏水的空腔, 反式的偶氮苯基团能够被包含于其空腔中; 但当偶氮苯转换为顺式构象时, 其体积增大, 从环糊精的疏水空腔中滑落. 利用 α -环糊精基团之间主客体相互作用的光可控特性, 可以设计并制备轮烷型超两亲分子^[3]. 如图2所示, 两亲分子的疏水尾端上含有偶氮苯基团, 亲水头基为吡啶盐, 这一两亲分子通过主客体相互作用与环糊精形成一种超两亲分子. 此超两亲分子在水溶液中自组装形成囊泡状的结构. 当偶氮苯分子发生顺反异构的时候, 环糊精分子会在偶氮苯基团和烷基链之间发生可逆的滑动, 从而调节其两亲性, 实现囊泡的解组装和再组装. 类似概念有可能拓展到其他主客体体系, 利用不同的主客体相互作用来组装超两亲分子. 基于主客体相互作用构筑的轮烷型的超两亲分子, 这种拓扑结构在传统的两亲分子结构中并不存在, 它是构筑高级组装体的一类新的构筑单元. 将类似的概念转移到液-固表面, 可以实现表面超分子组装体的构筑, 实现可逆的调控其表面的物理化学性质, 如表面浸润性质^[4], 并用于构筑可选择性吸附和脱附生物大分子的功能表面^[5, 6].

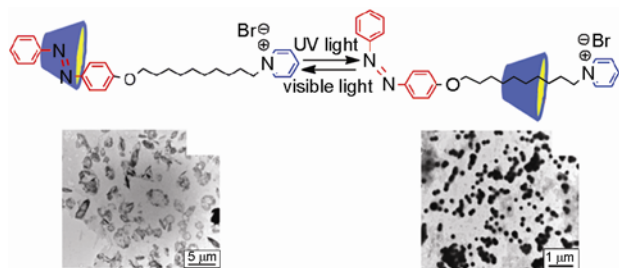


图2 基于主客体相互作用的超两亲分子^[3]

2.2 基于电荷转移相互作用的超两亲分子

电荷转移相互作用是富电子的电荷给体和缺电子的电荷受体之间的一种相互作用. 当电荷给体(例如多芳香环基团等)和电荷受体(如硝基、酰胺取代的芳环结构)相互靠近时, 电荷给体的电子云与电荷受体的空轨道重叠, 从而产生电荷转移相互作用. 我们利用富电子的芘基团和缺电子的二硝基苯基团之间的电荷转移相互作用, 制备了一种双头双亲型(bolaform)的超两亲分子^[7]. 如图3所示, 为实现此目的, 我们设计了一个末端含有芘基团的两亲分子(PYR), 同时还合成了一个带有两个二硝基苯基团的连接分子(DNB), 利用芘基团和二硝基苯基团之间的电荷转移相互作用, 2 mol PYR 和 1 mol DNB 可以预组装形成一个双头双亲型的超两亲分子. 由于 PYR 溶于水, 而 DNB 不溶于水, 因此在制备超两亲分子时, 选用四氢呋喃为溶剂, 通过超声搅拌溶解和真空抽干各 3 次, 以保证它们之间发生充分的相互作用, 由此形成的超两亲分子可溶于水. PYR 自身在水溶液中可以组装成管状结构; 但是当形成超两亲分子后, 组装结构由管状结构变成囊泡状结构. 除了构筑双头双亲型的超两亲分子外, 我们近来的研究表明, 利用电荷转移相互作用, 也可构筑 H-型和双子型等各种拓扑结构的超两亲分子.

2.3 基于静电和电荷转移相互作用的超两亲分子

在利用自组装构筑超两亲分子时, 它不仅依赖于一种分子间相互作用, 也可以利用不同分子间相互作用力的共同作用来驱动超两亲分子的组装. 例如, 我们利用三磺酸基芘(PYR)和烷基紫精(RV)之间的静电相互作用和电荷转移相互作用, 制备了一

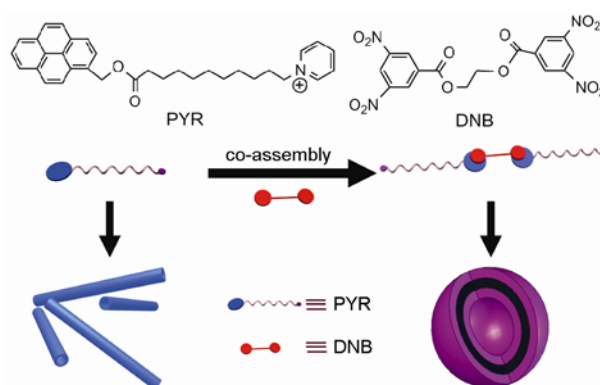


图3 基于电荷转移相互作用的双头双亲型超两亲分子^[7]

种超两亲分子^[8]. 烷基紫精自身在水溶液中自组装形成囊泡状结构; 但是当形成超两亲分子后, 囊泡状结构转变为超长的纳米纤维. 由于此两种构筑基元均溶于水, 因此将此两组分在水溶液中按照 1:1 摩尔比混合即可高效地形成超两亲分子. 值得一提的是, 这一超两亲分子具有 pH 响应性, 形成的自组装纳米纤维在 pH 改变时, 其弯曲度可以发生可逆的变化.

3 聚合物超两亲分子

除了小分子型的超两亲分子外, 还可以组装聚合物超两亲分子. 如亲疏水的两部分, 通过非共价键作用连接起来, 形成聚合物型的超两亲分子. 聚合物超两亲分子可以具有不同的形态结构, 如主链型、侧链型以及主-侧链型. 原则上, 不同的非共价键相互作用均可用于组装聚合物超两亲分子. 我们选用了聚氧乙烯-*b*-聚丙烯酸这种双亲水性嵌段高分子, 设计合成了末端含有偶氮苯的季铵盐阳离子表面活性剂, 基于季铵盐阳离子与聚丙烯酸阴离子之间的静电相互作用, 制备了一种聚合物超两亲分子^[9]. 这类双亲水性嵌段高分子, 可以与阳离子型表面活性剂以不同的比例进行复合, 而不产生沉淀, 这使得我们可以制备不同组成和结构的聚合物超两亲分子. 研究表明, 这类聚合物超两亲分子在溶液中可自组装成囊泡状结构, 此囊泡状结构可用于装载不同的功能分子, 利用偶氮苯光诱导的异构变化, 可以实现装载分子的可控释放.

4 响应性的超两亲分子

在制备超两亲分子时, 功能构筑基元可以通过非共价作用直接连接到超两亲分子上, 这样就可以很方便地实现超两亲分子的功能化. 如非共价地引入刺激响应性的功能基元, 就可以实现响应性的超两亲分子的制备, 并以此构筑响应性的功能组装体.

4.1 pH 响应的超两亲分子

如 2.3 部分所述, 利用三磺酸基苊(PYR)和烷基紫精(RV)之间的静电相互作用和电荷转移相互作用, 制备了一种超两亲分子. 由于 PYR 是一种 pH 响应性的小分子, 因此这种 pH 响应性就被引入到了超两亲分子中. 这种 pH 响应性取决于 PYR 分子中酚羟基的

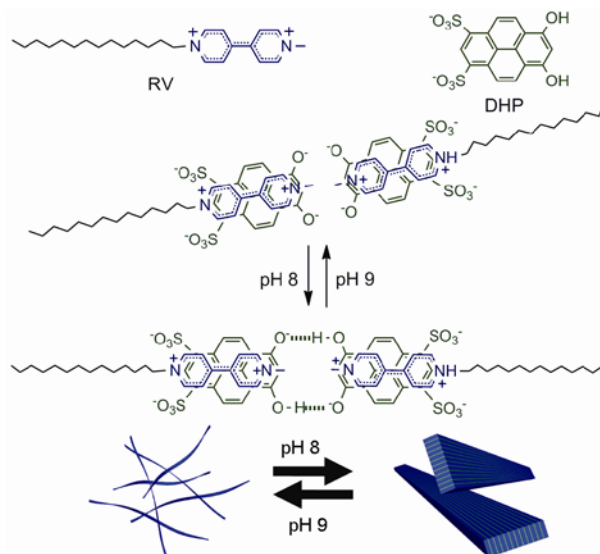
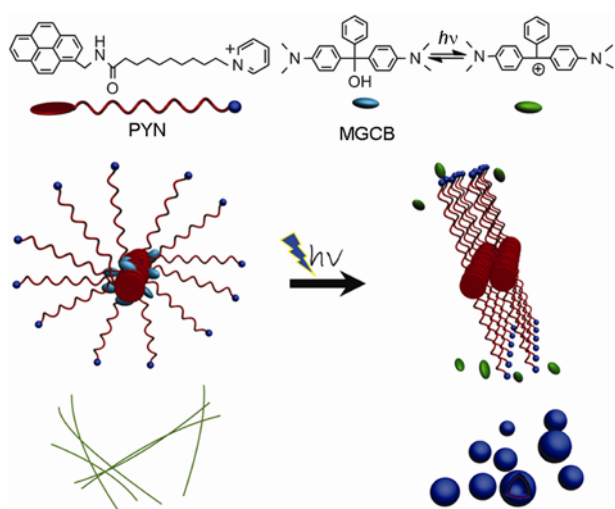


图 4 pH 响应的超两亲分子^[10]

电离状态, 控制超两亲分子头基电荷的数目, 可以实现其组装结构的可逆变化. 我们对比研究了含有一个酚羟基和两个酚羟基的花衍生物, 有趣地发现, 巧妙的分子设计, 可以调控其分子之间的相互作用, 实现多层次的分子组装^[10]. 如图 4 所示, 对于含有两个羟基的二磺酸基苊, 当它与烷基紫精形成超两亲分子后, 在 pH 9 时, 此超两亲分子可以自组装形成一维纳米结构; 当 pH 降到 8 时, 超两亲分子之间可以形成桥连的氢键, 有利于一维纳米结构高级组装, 形成带状纳米结构.

4.2 光响应的超两亲分子

光响应是非常重要的刺激响应方法之一, 其可以通过改变波长、辐照时间和强度等参数来实现有效调控. 常用的光响应基团包括偶氮苯、螺吡喃、二芳烯和孔雀绿等, 它们在适当波长光的照射下可发生可逆的构象变化. 将这些光响应基团引入到超两亲性分子中, 可以制备光响应性的超两亲分子, 通过超两亲分子两亲性的可逆光调节, 进而实现可控自组装与解组装. 以孔雀绿分子为例, 通过紫外光辐照, 它可以从疏水的分子变成具有一定亲水性的阳离子, 亲水的阳离子在一定的条件下又能恢复为疏水的状态. 我们利用孔雀绿的这一特点, 组装了光响应性的超两亲分子^[11]. 如图 5 所示, 孔雀绿分子可以通过 π - π 相互作用和疏水相互作用和含有苊的阳离子两亲

图5 光响应的超两亲分子^[11]

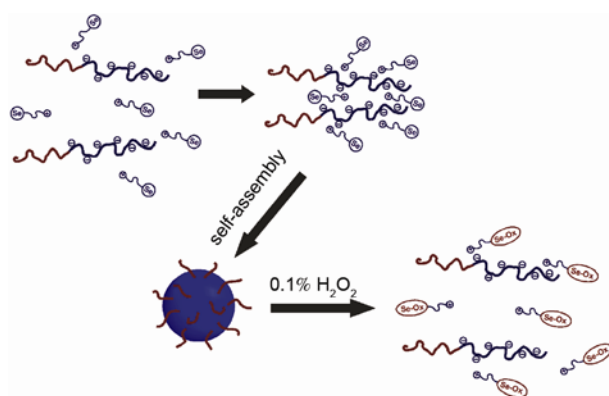
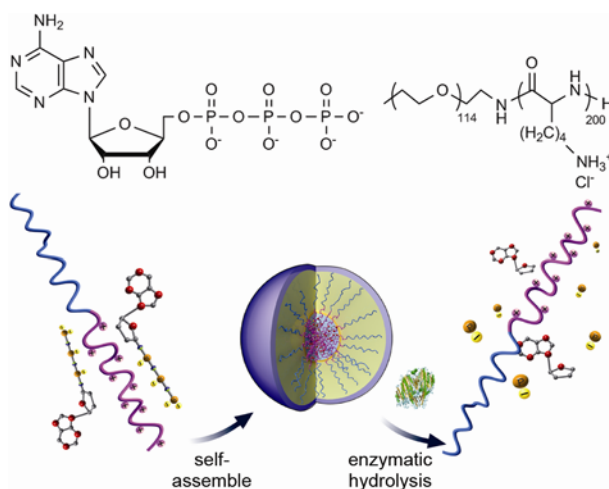
性分子(PYN)形成一种超两亲分子, 此超两亲分子在水溶液中可以组装形成纳米纤维结构; 在紫外光辐照时, 孔雀绿由疏水状态变为阳离子状态, 其与PYN的作用力被大大削弱, 因此超两亲分子发生解离, 其组装的纳米纤维结构随之转换为囊泡结构。

4.3 氧化还原响应性超两亲分子

氧化还原可用于调节构筑基元的两亲性, 如含硫或硒的化合物, 氧化之后可以变为砷类, 从而实现疏水到亲水的变化。将此类具有氧化还原响应的基团, 通过非共价键引入到超两亲分子中, 就可以构筑氧化还原性的超两亲分子。我们设计合成了一种单硒的阳离子表面活性剂, 通过静电作用与聚氧乙烯-*b*-聚丙烯酸形成一种聚合物超两亲分子^[12]。氧化前, 此超两亲分子可以在水溶液中形成胶束状的聚集体; 氧化后, 由于硒被氧化成硒砷结构, 增加了整个体系的亲水性, 导致了聚集体的解离。以此聚集体为载体, 包覆有机分子, 通过此氧化反应可实现有机客体分子的可控释放。此外, 还可以使用含有紫精一类的超两亲分子来实现氧化还原响应的聚集体^[13]。

4.4 酶响应的超两亲分子

酶响应的高分子体系由于其良好的生物相容性和高度的选择性, 因而在生物技术和药物传输体系中有着重重要的应用前景。但是, 酶响应位点的引入往往需要难度很高的化学合成, 使其制备困难且生物相容性不够好。与此同时, 化学合成引入的酶活性

图6 氧化还原响应的超两亲分子^[12]图7 酶响应的超两亲分子^[14]

位点具有活性低、响应速度慢等问题。为了解决这些问题, 我们利用天然的酶响应的三磷酸腺苷(ATP)分子通过静电作用与双亲水性的聚氧乙烯-*b*-聚赖氨酸高分子复合形成一种聚合物超两亲分子^[14]。此超两亲分子在水溶液可自组装形成球状的聚集体。当加入磷酸酶时, ATP 会水解为中性的腺苷小分子和磷酸, 与高分子的相互作用减弱, 此超两亲分子发生解离, 其球状组装结构随之解组装, 并释放所包覆的客体分子。

5 小结

基于非共价键的超两亲分子是在传统两亲分子的基础上的新进展, 它也是连接胶体化学与超分子化学的另一座桥梁。基于非共价键的超两亲分子的制备, 可以认为是一级组装; 那么基于超两亲分子的

自组装, 可以认为是二级组装. 通过二级组装, 人们不仅可以构筑新颖的自组装高级结构, 而且可以引入不同的功能, 在发展超分子体系的分子工程学的同时, 也开拓了制备超分子功能材料的新途径.

参考文献

- 1 Wang YP, Xu HP, Zhang X. Tuning the amphiphilicity of building blocks: Controlled self-assembly and disassembly for functional supramolecular materials. *Adv Mater*, 2009, 21: 2849–2864
- 2 Zhang X, Wang C. Supramolecular amphiphiles. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 94–101
- 3 Wang YP, Ma N, Wang ZQ. Photo-controlled reversible supramolecular assembly of an azobenzene-containing surfactant with α -cyclodextrin. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2823–2826
- 4 Wan PB, Jiang YG, Wang YP, Wang ZQ, Zhang X. Tuning surface wettability through photocontrolled reversible molecular shuttle. *Chem Commun*, 2008, 44: 5710–5712
- 5 Wan PB, Wang YP, Jiang YG, Xu HP, Wang ZQ, Zhang X. Fabrication of reactivated biointerface for dual-controlled reversible immobilization of cytochrome C. *Adv Mater*, 2009, 21: 4362–4365
- 6 Wan PB, Chen YY, Xing YB, Chi LF, Zhang X. Combining host-guest systems with nonfouling material for the fabrication of a biosurface: Toward nearly complete and reversible resistance of cytochrome C. *Langmuir*, 2010, 26: 12515–12517
- 7 Wang C, Yin SC, Chen SL, Xu HP, Wang ZQ, Zhang X. Controlled self-assembly manipulated by charge transfer interaction: From tubes to vesicles. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9049–9052
- 8 Wang C, Guo YS, Wang YP, Xu HP, Wang RJ, Zhang X. Supramolecular amphiphiles based on water-soluble charge transfer complex: Fabrication of ultra-long nanofiber with tunable straightness. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8962–8965
- 9 Wang YP, Han P, Xu HP, Wang ZQ, Zhang X, Kabanov AV. Photocontrolled self-assembly and disassembly of block ionomer complex vesicles: A facile approach toward supramolecular polymer nanocontainers. *Langmuir*, 2010, 26: 709–715
- 10 Wang C, Guo YS, Wang ZQ, Zhang X. Superamphiphiles based on charge transfer complex: Controllable hierarchical self-assembly of nanoribbons. *Langmuir*, 2010, 26: 14509–14511
- 11 Wang C, Chen QS, Xu HP, Wang ZQ, Zhang X. Photo-responsive supramolecular amphiphiles for controlled self-assembly of nanofibers and vesicles. *Adv Mater*, 2010, 22: 2553–2555
- 12 Han P, Ma N, Ren HF, Xu HP, Li ZB, Wang ZQ, Zhang X. Oxidation-responsive micelles based on a selenium-containing polymeric superamphiphile. *Langmuir*, 2010, 26: 14414–14418
- 13 Wang C, Guo YS, Wang YP, Xu HP, Zhang X. Redox responsive supramolecular amphiphiles based on reversible charge transfer interactions. *Chem Commun*, 2009, 5380–5382
- 14 Wang C, Chen QS, Wang ZQ, Zhang X. An enzyme-responsive polymeric superamphiphile. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49, 8612–8615

Superamphiphiles for controlled self-assembly and disassembly

ZHANG Xi, WANG Chao & WANG ZhiQiang

Key Laboratory of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering of the Ministry of Education; Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Superamphiphiles refer to amphiphiles that are formed on the basis of noncovalent interactions. Based on the concept of supramolecular engineering, we are able to fabricate various types of superamphiphiles, including low-molecular weight superamphiphiles and polymeric superamphiphiles. The driving forces to construct superamphiphiles can be single noncovalent interaction or the cooperation of different noncovalent interactions. The concept of superamphiphiles can not only enrich the traditional colloid sciences, but also provide a new approach for the fabrication of functional supramolecular materials.

Keywords: superamphiphiles, controlled self-assembly and disassembly, supramolecular engineering, functional supramolecular materials