“双面神”分子纳米粒子的合成、表征及组装

邵宇, 韩帅元, 杨爽, 张文彬*

北京分子科学国家研究中心, 北京大学高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京大学软物质科学与工程中心, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: wenbin@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-08; 接受日期: 2020-08-24; 网络版发表日期: 2020-09-15

国家重点研发计划(编号: 2018YFB0703702)、国家自然科学基金(编号: 21925102, 21674003, 91427304)和博士面上基金(编号: 2019M660287)资助项目

摘要 分子纳米粒子指尺寸在1 nm以上、具有刚性结构与精确分子结构的纳米基元, 其因独特的物理化学性质而广受关注。目前, 这些纳米基元的官能化方式较为单一, 其固有特性仍远未被发掘, 亟待发展具有可控多位点官能化的复杂基元, 以加深对此类分子自组装物理图景的理解。本文通过便捷高效的两步点击反应, 首先在八乙烯基多面体寡聚倍半硅氧烷上引入三个羟基, 并分离出羟基在同一侧的邻邻间(oom-)异构体, 其次在剩余五个位点引入全氟烷基链, 制备了“双面神”不对称分子纳米粒子oom-T₈F₅(OH)₃。利用核磁共振技术对分子骨架进行了细致表征, 确定了接枝位点的精确位置。对其进一步的物性研究发现, 该分子能在较宽的温度范围内展现出六方柱状液晶中间相。由于其不对称的分子构型, 氟链和多面体寡聚倍半硅氧烷母核在结晶过程中相互竞争, 使样品呈现出两种斜方晶体结构以及单向相转变行为。该研究对此类精密结构大分子的组装行为进行了初步探索, 为进一步发展纳米杂化材料奠定了基础。

关键词 “双面神”粒子, 巨型分子, 液晶, 单向相转变行为, POSS

1 引言

巨型分子(giant molecules)是Cheng等^[1,2]近10年来发展的一类新型软物质大分子, 在分子科学与工程领域的探索中发挥着越来越重要的作用。巨型分子兼有类似嵌段聚合物的本体相分离行为和类似表面活性剂的溶液组装行为, 同时还表现出丰富的液晶态中间相行为, 在亚10 nm图案化^[3,4]、大分子动力学^[5,6]、单分子膜^[7]、生物大分子偶联改性^[8]、非传统相态(如Frank-Kasper相)的发现^[9,10]等方面表现出独特的价值和应用前景。随着巨型分子的发展, 它们的功能性也备受关

注, 在光电材料^[11-13]、氟离子监测^[14]、油水分离^[15]、矿物筛选^[16]等领域都有相关报道, 取得了不少进展。

分子纳米粒子(molecular nanoparticles)是构筑巨型分子的主要基元, 主要包括多面体寡聚倍半硅氧烷(POSS)、富勒烯(C₆₀)、多金属氧酸盐(POM)和折叠球蛋白等, 它们具有粒子在一定程度上的不可压缩性, 同时具有精密的化学结构和可控的化学反应性。辅以高效的迭代点击反应^[17], 研究者可以高效模块化制备具有精确结构的巨型分子^[18], 其结构精密性表现在包括化学组成、分子量、序列、分散度、拓扑结构等在内的多个分子参数上。这些特性使其成为研究精密结构

引用格式: Shao Y, Han S, Yang S, Zhang WB. Synthesis, characterization, and self-assembly of a POSS-based Janus molecular particle. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1460-1468, doi: 10.1360/SSC-2020-0125

大分子理想的模型体系,也是“分子乐高”策略制备先进材料的新途径^[19]。近年来,本课题组在精密结构大分子领域开展了详细的研究,不仅利用生物合成方法得到了一系列拓扑蛋白质^[20],还发展了一类分子纳米粒子区域异构体^[21,22],并以此为基元构筑巨型分子,系统阐明了区域异构对大分子组装的精细影响^[23,24]。

含氟分子通常具有奇特的物理性质,如高化学稳定性、高热稳定性、低表面能、低摩擦系数、低黏结性和生物相容性,具有十分广泛的应用^[25~28]。同时,长氟链与其他分子结构较大的不相容性及其长棒状的形状和尺寸效应可促使不寻常多级有序结构的形成^[29~32]。POSS作为最小的硅氧纳米粒子,在催化、能源、表面科学等领域表现出令人期待的前景^[33],其中T₈-POSS因具有合成容易、对称性高、修饰可控等特点而备受关注^[34]。研究者将氟链修饰在POSS的八个位点上可制备具有高达150°接触角的高疏水疏油的含氟多面体寡聚倍半硅氧烷(FPOSS)^[35],并可通过与高分子共混改进聚合物的抗污性质^[36]。然而,文献报道多为全位点官能化FPOSS分子,结构单一,未能灵活利用POSS的多位点修饰性。本课题组曾制备了一系列多官能化的FPOSS衍生物^[21],发现当引入两个羟基后,富集的氢键相互作用可以稳定氟链和POSS的相分离,得到层状近晶中间相^[37]。含有三个羟基官能化位点的T₈-POSS区域异构体一共有三种,其中 $oom-T_8F_5(OH)_3$ 异构体的羟基取代位置均位于POSS的同一面,可被看成是一种独特的“双面神”(Janus)分子纳米粒子。“双面神”是一种高度不对称的构造。具有双面神特性的分子结构吸引了研究者的广泛兴趣^[38,39],其分子组装行为也颇有独特之处^[40~43],让人对其相关材料的诸多优异性能有了更多的期待^[44,45]。

本文报道了一种基于POSS的“双面神”分子纳米粒子的制备和组装行为研究。我们通过核磁共振(NMR)、质谱等表征确定了其分子结构的准确性,并利用热分析、偏光显微镜、X射线散射/衍射结合电子云密度重构及分子模拟细致地研究了它的独特组装结构和相行为。

2 实验部分

2.1 主要试剂

八烷基多面体寡聚倍半硅氧烷(T₈V₈, 98%)购自

北京华威锐科化工有限公司(中国); 巯基乙醇(AR)、全氟癸硫醇(95%)和三氟甲苯(TFT, AR)购自北京百灵威科技有限公司(中国); 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPA, 99%)和反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈(DCTB, HPLC)购自梯希爱化成工业有限公司(中国); 四氢呋喃(THF, HPLC)购自天津康科德科技有限公司(中国); 三氯甲烷(CHCl₃, CCER)购自北京市通广精细化工公司(中国)。以上试剂未经进一步处理而直接使用。

2.2 测试与表征

NMR仪(Bruker公司, 美国): 400及500 MHz, 溶液氢谱、碳谱采用氘代氯仿为溶剂, 以残留氯仿为基准, 设定其化学位移分别为7.27和77 ppm, 溶液硅谱以四甲基硅烷为基准, 设定化学位移为0 ppm, 测试弛豫时间设定为60 s。

基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS, 爱博才思公司, 美国)。样品配制方法如下: 将DCTB溶于氯仿配制成20 mg/mL溶液, 将三氟甲烷磺酸钠或三氟甲烷磺酸银溶于甲醇-氯仿混合溶液(1:2, 体积比)配制成10 mg/mL溶液作为正离子盐溶液, 将待测样品溶于氯仿配制成10 mg/mL溶液。将DCTB溶液与正离子溶液按体积比10:1混合作为基质。将0.5 μL基质液滴在384孔钢板上, 待溶剂挥发后, 滴加0.5 μL样品溶液, 待溶剂挥发后, 再滴加0.5 μL基质, 形成“三明治”结构。测试采用正离子反射模式(positive reflection mode)、校准采用组合标准物P₁₄R (同位素峰1533.8582), ACTH18-39 (同位素峰2465.1989)及牛胰岛素(同位素峰5730.6087)。

小角度X射线散射(SAXS)实验: Xeuss 2.0小角散射仪及Ganesha SAXS lab (Xenocs公司, 法国), 同步辐射光源16B线站, 上海同步辐射光源/中科院应用物理所。校准均采用山嵛酸银晶体, 晶面间距 d_{100} 为58.38 Å。

偏光实验: DS-Ri1显微镜(尼康公司, 日本), 配备THMS600冷热台(Linkam公司, 英国), 样品制备采用溶液滴膜法。

Q600同步热分析仪(TA公司, 美国), Q2000差示扫描量热仪(GSC, TA公司, 美国); 365 nm光照RPR-200型紫外光反应器(Rayonet公司, 美国), 配备RPR-3500A

型紫外灯管,反应器中心紫外光强度约12 W/cm²。

2.3 *oom*-T₈F₅(OH)₃的制备

oom-T₈V₅(OH)₃的制备方法参考前期工作^[21],并调整T₈V₈和巯基乙醇的当量比为1:3,柱层析淋洗剂为二氯甲烷/乙醚(1:1~3:1,体积比),¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) 6.16~5.86 (m, 15H, -CH=CH₂), 3.73 (m, 6H, -CH₂O-), 2.75 (br, 6H, -SCH₂CH₂OH), 2.67 (m, 6H, SiCH₂CH₂S-), 2.18 (br, 3H, -CH₂OH), 1.18 (m, 6H, -SiCH₂-). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) 137.20, 137.18 (-SiCH=CH₂), 128.44, 128.40, 128.45, 128.38, 128.35 (-SiCH=CH₂), 60.49, 60.25 (-SCH₂CH₂OH), 34.92, 34.86 (-SCH₂CH₂OH), 25.86, 25.68 (-SiCH₂CH₂S-), 13.09, 13.07 (-SiCH₂CH₂S-). ²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) -68.70, -68.78 (rel. int. 2:1), -80.16, -80.28, -80.39 (rel. int. 1:3:1). MS (MALDI-TOF, Da): Calcd. for [M·Na⁺] (C₂₂H₄₂NaO₁₅S₃Si₈): 889.0; Found 889.1.

oom-T₈F₅(OH)₃的制备: 向无色透明玻璃瓶中分别加入*oom*-T₈V₅(OH)₃、全氟癸硫醇(每个双键1.5倍当量)、光引发剂DMPA, 用THF/TFT混合溶剂(1:1, 体积比)将其溶解, 在365 nm光照下反应10 min后, 除去溶剂, 以氯仿/甲醇(体积比10:1)为淋洗剂进行快速柱层析, 产率~80% (图1). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ

图1 T₈F₅(OH)₃的合成路线。(i) 巯基乙醇, DMPA, THF溶液, 365 nm光照20 min; (ii) 1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇, DMPA, THF/TFT溶液(1:1, 体积比), 365 nm光照10 min (网络版彩图)

Figure 1 Synthetic route of *oom*-T₈F₅(OH)₃. (i) β-mercaptoethanol, DMPA, THF, 365 nm UV, 20 min; (ii) 1H,1H,2H,2H-perfluorodecane-1-thiol, DMPA, THF/TFT (1:1, v/v), 365 nm UV, 10 min (color online).

(ppm) 3.76 (m, 6H, -CH₂O-), 2.78~2.58 (m, 32H, -CH₂SCH₂-), 2.38 (m, 10H, -SCH₂CH₂CF₂-), 1.07 (m, 16H, -SiCH₂CH₂-). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) 119~108 (m, -CH₂(CF₂)₇CF₃), 60.81, 60.72, 60.64 (-SCH₂CH₂OH), 35.34, 35.24 (-SCH₂CH₂OH), 32.10 (t, *J* = 21.6 Hz, -CH₂CF₂-), 26.50, 26.48, 26.45 (CH₂CH₂SCH₂CH₂CF₂-), 26.18, 26.09 (-SiCH₂CH₂SCH₂CH₂OH), 22.72 (-SiCH₂CH₂SCH₂CH₂CF₂-), 13.26, 13.01 (SiCH₂CH₂SCH₂CH₂OH), 13.01, 12.96, 12.92 (-SiCH₂CH₂SCH₂CH₂CF₂-). ²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) -68.66, -68.72 (rel. int. 2:1), -68.78, -68.83, -68.86 (rel. int. 1:3:1). MS (MALDI-TOF, Da): Calcd. for [M·Ag⁺] (C₈₀H₆₆AgF₁₀₂O₁₄S₈Si₈): 3774.8; Found 3775.4.

3 结果与讨论

3.1 *oom*-T₈F₅(OH)₃的化学结构表征

如图1所示, 制备“双面神”分子*oom*-T₈F₅(OH)₃的关键步骤是合成*oom*-T₈V₅(OH)₃。前期研究表明, 通过调节反应底物当量比随机打破对称性, 可制备并分离一系列双羟基及三羟基官能化区域异构体。羟基数目及所在位置的不同使得分子整体极性不同, 因此这些异构体可利用快速柱层析的方法进行有效分离^[21,22], 其分子中的双键和羟基均为高反应活性官能团, 使得后修饰过程更为方便, 实现了一系列巨型分子区域异构体的制备, 包括巨型表面活性剂、形状两性体、不对称纳米粒子等^[23,24]。本文使用巯基乙醇进行巯基-烯点击化学反应对T₈V₈进行修饰, 不仅可规避在使用高当量三氟甲磺酸为亲核试剂时所引起的副反应^[41,46], 还使反应更加可控, 得到更高产率的高加成产物。利用全氟癸硫醇进行次序巯基-烯反应, 可将余下的乙烯基一次转变为全氟烷基链, 是制备“双面神”分子的理想方法。

如图2(A)所示, 核磁氢谱中乙烯基氢(a, ~6 ppm)与羟基旁亚甲基(b, 3.73 ppm)位置氢的积分比为15:6, 可确定发生了三官能化; 而第二次巯基-烯反应后, 乙烯基氢完全消失, 并位移至2.5 ppm附近, 证明反应完全转化(图2(B))。这也得到了碳谱的进一步证实(图S1, 网络版补充材料)。

核磁硅谱是证明三个巯基乙醇位于T₈-POSS同一面, 即邻邻间(*oom*)构型的有力工具。如图3(a)所示,

图 2 $oom-T_8V_5(OH)_3$ (A)及 $oom-T_8F_5(OH)_3$ (B)的核磁氢谱图

Figure 2 1H NMR spectra of $oom-T_8V_5(OH)_3$ (A) and $oom-T_8F_5(OH)_3$ (B).

图 3 $oom-T_8V_5(OH)_3$ (a)及 $oom-T_8F_5(OH)_3$ (b)的核磁硅谱(网络版彩图)

Figure 3 ^{29}Si NMR spectra of $oom-T_8V_5(OH)_3$ (a) and $oom-T_8F_5(OH)_3$ (b) (color online).

$oom-T_8V_5(OH)_3$ 分子中 T_8 POSS核上的硅有两类, 位于 -69 及 -80 ppm附近, 分别对应与乙烯基碳(sp^2)相连以及与烷基碳(sp^3)链相连的硅原子。 oom -构型的对称性使得这两组硅原子的化学位移出现细微的差别, 其中与 sp^3 碳连接的三个硅原子被区分为化学环境不同的两组, 体现为强度比为2:1的两个峰, 而与 sp^2 碳相连的五个硅原子则被区分为强度比为1:3:1的三组峰。当接枝全氟烷基链后, 双键完全消失, 硅原子全部与 sp^3 碳相连, 因此化学位移 -80 ppm左右的峰全部位移到 -69 ppm附近(图3(b))。虽然谱峰集中在很小的范围内,

但由于微小的化学环境不同, 硅原子的峰位置仍有细微差别, 并且规律与 $oom-T_8V_5(OH)_3$ 分子结构完全一致, 再次证明POSS骨架呈不对称“两面神”的特征, 且其构型在官能化过程中不受影响。事实上, 硅谱中化学位移具有很好的规律性, 具体的解析参见文献^[22]。

为表征其结构的精确性, 我们进一步用MALDI-TOF质谱表征了样品的分子量。如图S2所示, 在反射模式下, $oom-T_8V_5(OH)_3$ 及 $oom-T_8F_5(OH)_3$ 均可得到较好的同位素峰, 且与计算分子量高度吻合, 证明了分子化学结构的准确性。需要指出的是, 由于分子中存在硫醚键, 在制备样品时不可避免地会发生一定程度的氧化, 因此谱图上可以观察到分子量加16的峰(即增加一个氧原子), 但这不影响对整个分子化学结构准确性的判断。

3.2 $oom-T_8F_5(OH)_3$ 的自组装结构表征

首先, 我们利用热重分析(TGA)对双面神分子纳米粒子 $oom-T_8F_5(OH)_3$ 分子进行了热稳定性分析。如图S3所示, 5%热失重温度大于 $300^\circ C$, 证明分子具有较好的热稳定性。接下来, 我们利用DSC表征了分子的整体相变行为(图4), 发现其在升温过程中在 63 和 $75^\circ C$ 出现两个吸热峰, 而在 $70^\circ C$ 左右出现放热峰。在分子中, 这种复杂相变行为是亚稳态的重要表现之一^[47]。继续升温过程, 在 $103^\circ C$ 出现另外一个相转变; 但降温时, 在 103 和 $57^\circ C$ 分别出现两个放热峰, 其中前者与 $103^\circ C$ 的吸热峰对应, 具有较小的过冷度, 推测其

图 4 $oom-T_8F_5(OH)_3$ 的DSC曲线(N_2 气氛, 变温速率 $10^\circ C/min$), 其中放热峰选取峰值温度, 吸热峰选取起始点温度(网络版彩图)

Figure 4 DSC profile of $oom-T_8F_5(OH)_3$ ($10^\circ C/min$, in N_2). The peak temperatures are shown for exothermal peaks and the onset temperatures for endothermal peaks (color online).

为中间相转变,而后者有较大的过冷度,推测为结晶转变峰。我们进行了多次重复升降温,均得到相同的数据。这一方面说明样品在检测范围内具有较好的稳定性,另一方面也说明相变均是可逆的。

以DSC数据为指导,我们继续对样品进行了偏光显微镜下的观察(图S4)。首先,样品被加热到各向同性态($120\text{ }^{\circ}\text{C}$,黑色视野),然后,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温,当降温至 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,视野中开始出现明显的双折射(图5(a))。继续降温,除局部明亮程度有所变化,织构类型并未发生改变,至结晶温度以下,双折射更加明显并出现条纹状结构(图5(b)),提示晶体的形成。这与之前报道的在 $\text{T}_8\text{F}_6(\text{OH})_2$ 异构体中观察到的中间相行为一致^[37]。由此可以判断 $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$ 具有液晶中间态。

为进一步探究双面神分子纳米粒子的相行为,我们对其进行了SAXS实验。同步辐射SAXS对样品降温过程的跟踪显示液晶态具有六方柱状结构(Col_h)。如图5(c)所示,我们选取 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的SAXS进行了指标化,并计算得到此时晶胞尺寸为 4.24 nm 。基于该数据,我们对分子液晶态 Col_h 的电子云密度进行了重构。由图5(d)可以看出,电子云显示出三个层次的强度变化,其中柱中为低电子云密度区,其外围包裹一层具有较高电子云密度的壳结构,另外,电子云密度最高的成分作为柱间填充相。

为了更好地理解三个层次中分子的排列方式,我们利用Material Studio搭建了分子模型。首先,构建一个 $P6mm$ 晶胞,设 $a=4.24\text{ nm}$, $c=1.0\text{ nm}$ (分子在 c 轴方向的最小堆叠尺度为分子厚度,若将分子看作二维的,则其厚度为POSS直径尺度,因此参数 c 近似地设定为一个官能化的POSS尺寸,约 1.0 nm),通过Forcite力场几何优化以及退火模块,可模拟得到如图5(e)所示的分子最优排列模型,其衍射图谱与实验所得高度吻合(图5(c))。在该模型中,柱中为羟基通过氢键相互作用聚集在一起,此处电子云密度最低,其外围是电子云密度次高的POSS层,最外围是电子云密度最高的氟链^[30]。这种排列模型与电子云密度重构结果相互印证,有效证明了分子在液晶态的排列方式。该 Col_h 具有约 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液晶区间,说明了多个羟基聚集的氢键相互作用形成的柱子结构具有较高的稳定性(图5(f)上)。我们进一步利用红外光谱(FT-IR)对不同温度下羟基的伸缩振动吸收峰进行了表征,如图S5所示, 3400 cm^{-1} 处的吸收峰证明,羟基形成氢键相互作用。随着温度升高,峰向

图5 双面神分子纳米粒子 $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$ 在 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a)和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)的POM图片(标尺为 $10\text{ }\mu\text{m}$)、在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的SAXS实验数据及模拟数据(c)、电子云密度重构图(d)及MS力场模拟液晶态分子的六方排列结构(e, f) ((f)上:局部放大图;下:侧视图)(网络版彩图)

Figure 5 POM images of $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$, $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ for (a), $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ for (b), the scale bar is $10\text{ }\mu\text{m}$; (c) experimental and simulated SAXS curves at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) electron density map reconstructed from SAXS data; (e, f) MS simulation of molecular packing of Col_h ((f) Up: zoomed image; down: side view image) (color online).

高波数方向移动并且吸收强度降低。在温度到达 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 3280 cm^{-1} 处出现一个明显的吸收峰,可以判断为多分子氢键缔合峰,由此说明分子熔融后,数量一定的羟基趋向于聚集在一起,从而稳定液晶态中间相。降温后,该峰逐渐变弱并被掩盖在较宽的吸收谱带中。

从上述 Col_h 相降温至结晶温度以下,晶胞尺寸变大,衍射峰个数增加。为了探究DSC曲线升温过程中出现的多次吸热放热现象,我们再次对样品进行升温X射线原位散射测试。为了覆盖合适的散射角度,我们选择了恰当的角度范围进行X射线散射实验,如图S6可以看到, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,从小角区到广角区的多个尖锐的衍射峰,说明分子结晶有序度较高。此时,在 $q\sim 6\text{ nm}^{-1}$ 附近没有观察到明显的POSS结晶峰^[48],而在 $q\sim 12\text{ nm}^{-1}$

附近可以观察到明显的长氟链结晶峰^[49]。以DSC数据为指导, 逐步升温SAXS测试发现, 在63~75 °C区间衍射峰发生细微的变化。其一, $q \sim 5$ 和 12.5 nm^{-1} 处的峰(图S6黑色箭头)逐渐消失, 而 $q \sim 4$ 以及 6 nm^{-1} 附近(图S6红色箭头)开始出现新的衍射峰, 说明发生相转变。其二, 一级峰向小角度移动, 说明晶胞尺寸在膨胀, 而广角区氟链的结晶向低角度移动, 代表氟链逐渐伸展, 是晶胞整体尺寸变大的直接原因。继续升温至高于81 °C, 广角区的结晶峰完全消失, 小角区出现 $1:\sqrt{3}$ 的衍射峰, 说明分子熔融并进入六方柱状液晶态(Col_h)。受温度升高影响, 柱子直径由4.4 nm收缩到 $\sim 4.2 \text{ nm}$ 。结合DSC曲线, 我们推断分子自熔融降温至晶态后, 由于较强的氢键相互作用, 分子在 Col_h 的柱状结构框架限制下结晶。此时, 五条氟链处于一个朝向较为随机的堆叠方式(图5(f)下), 结晶成核能垒较高, 过程受阻, 因此需要较大的过冷度才能结晶, 而且即使结晶, 也仅得到未能最优排列的亚稳态结构^[50]。升温过程中, 由于 oom -构型中一条氟链所处的位置与其他四条相处较远, 并且朝向相反, 处在一个受限的空间中, 且与含有较多羟基的环境相互作用较弱, 活动能垒较低, 会首先发生热运动, 与此同时, 那些排列不够规整的氟链结晶也开始熔融, 对应63 °C附近的吸热峰。这也同时驱动氟链发生再结晶, 重组为更有序的结构, 对应70 °C附近的放热峰。相应地, 在SAXS数据中, 分子从熔融态冷却至结晶温度以下时, 分子形成柱状斜方晶体(Col_{ObI}), 通过指标化(表S1, 网络版补充材料)得到 $a=b=4.64 \text{ nm}$, $\gamma=113.0^\circ$ (图6(a))。升温至70 °C左右, 发生相转变, 得到新的柱状斜方晶体(Col_{ObII}), $a=b=5.37 \text{ nm}$, $\gamma=124.0^\circ$ (图6(b))。其中 Col_{ObI} 相对 Col_{ObII} 为亚稳态结构。基于以上结构信息, 我们对晶态的二维结构进行了电子云密度重构(图S7), 其结构特点表现出以液晶态 Col_h 为主导的局部调整。

为进一步确认 Col_{ObI} 是亚稳态结构, 我们通过剪切将分子进行预先排列。首先将分子熔融, 降温至85 °C, 对样品进行刮擦剪切取向后继续降温至结晶温度以下, 此时分子排列得到 Col_{ObII} 结构。该结构在室温下稳定, 并不会转化为 Col_{ObI} , 而且其在进一步升温过程中也没有发生相转变, 直至进入 Col_h 相(图S8, S9)。通过DSC测试发现, 同等升温速率下, 63 °C的相转变峰消失(图S10), 而熔融后再次升温的曲线可以再次观察到该相转变, 由此证明了 Col_{ObI} 的亚稳定性。基于上述研

究, 我们可以绘制 $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$ 的自由能图景及相变途径。如图7所示, 分子从各向同性态降温进入 Col_h 相的结构后, 由于相分离及氢键的束缚, 在 Col_h 相的结构框架

图6 $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$ 的SAXS曲线及指标化。(a) 熔融冷却至25 °C, (b) 再次升温至70 °C

Figure 6 SAXS profile of $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$ at 25 °C (a) and 70 °C (b) with corresponding indexing.

图7 $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$ 分子的自由能图景及相变途径。绿色箭头代表降温过程的转变路径; 红色箭头代表升温过程的转变路径(网络版彩图)

Figure 7 Free energy profile and phase transition pathway of $\text{oom-T}_8\text{F}_5(\text{OH})_3$. The green arrows denote the phase transition pathway upon cooling and the red arrows denote the phase transition pathway upon heating (color online).

下进一步降温在较大的过冷度下快速结晶发育成为亚稳定的 Col_{Obl} 相, 通过升温 Col_{Obl} 会转变为更稳定的 Col_{ObII} 相, 再次升温依次进入 Col_h 及各向同性态, 如此往复. 目前, Col_{Obl} 及 Col_{ObII} 结构中分子的具体排列方式还不得而知. 尽管很难得到它们的单晶结构, 我们预期其与 Col_h 相的排列会非常相似. 这是由双面神分子纳米粒子的不对称性和分子组成共同决定的, 而其分子结构的不对称性正是其复杂相行为的缘由之一.

4 结论

本文报道了具有精密结构的双面神分子纳米粒子 $\text{oom-Tf}_3(\text{OH})_3$ 的高效合成、组装结构和相行为. “双

面神”性质使得分子中不同成分链段相互聚集, 促进相分离的发生; 同时多个氢键的集合作用给中间态带来较好的稳定性. 在组成结构上的不对称性促使分子熔融后界面产生弯曲, 从而形成六方柱状液晶相. 此外, 由于五条氟链在三维空间中的伸展方向具有非对称性, 产生排列受阻, 导致亚稳斜方晶体的形成及其在升温过程中发生特征的熔融、重结晶和再熔融的过程, 表现出独特的单向相转变行为. 利用剪切取向, 可以使相态定向发育为稳定的 Col_{ObII} , 避免亚稳态 Col_{Obl} 晶体的形成. 这些结果增进了我们对结构不对称性大分子有序组装过程的理解, 具有重要的基础科学意义, 对于未来的纳米杂化材料的设计和制备也具有一定的指导意义.

致谢 本文致谢上海同步辐射光源BL16B小角散射线站. 邵宇致谢北京大学博雅博士后项目.

补充材料

本文的补充材料见网络版chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Zhang WB, Yu X, Wang CL, Sun HJ, Hsieh IF, Li Y, Dong XH, Yue K, Van Horn R, Cheng SZD. *Macromolecules*, 2014, 47: 1221–1239
- Zhang WB, Cheng SZD. *Giant*, 2020, 1: 100011
- Yu X, Yue K, Hsieh IF, Li Y, Dong XH, Liu C, Xin Y, Wang HF, Shi AC, Newkome GR, Ho RM, Chen EQ, Zhang WB, Cheng SZD. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 10078–10083
- Zhang W, Pan H, Lyu X, Gu K, Xiao A, Shen Z, Fan X. *ChemPhysChem*, 2019, 20: 1759–1764
- Liu GX, Feng X, Lang K, Zhang R, Guo D, Yang S, Cheng SZD. *Macromolecules*, 2017, 50: 6637–6646
- Luo JT, Ouyang XK, Liu GX. *Acta Polym Sin*, 2020, 51: 687–697 (in Chinese) [罗锦添, 欧阳希凯, 刘庚鑫. 高分子学报, 2020, 51: 687–697]
- Ou K, Xu X, Shao Y, Wang WJ, Zhang WB, Yang SG. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 604–608
- Yin G, Wei J, Shao Y, Wu WH, Xu L, Zhang WB. *Chin Chem Lett*, 2020, doi: 10.1016/j.cclet.2020.04.034
- Huang M, Hsu CH, Wang J, Mei S, Dong X, Li Y, Li M, Liu H, Zhang W, Aida T, Zhang WB, Yue K, Cheng SZD. *Science*, 2015, 348: 424–428
- Huang M, Yue K, Wang J, Hsu CH, Wang L, Cheng SZD. *Sci China Chem*, 2017, 61: 33–45
- Lin Z, Yang X, Xu H, Sakurai T, Matsuda W, Seki S, Zhou Y, Sun J, Wu KY, Yan XY, Zhang R, Huang M, Mao J, Wesdemiotis C, Aida T, Zhang W, Cheng SZD. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18616–18622
- Huang J, Ren H, Zhang R, Wu L, Zhai Y, Meng Q, Wang J, Su Z, Zhang R, Dai S, Cheng SZD, Huang M. *ACS Nano*, 2020, 14: 8266–8275
- Huang GB, Shen L, Liu J, Zhou WF, Traskovskis K, Song YL, Jiang W, Wang ZH, Ren XK. *Chem Commun*, 2020, 56: 3123–3126
- Gao T, Zhou WF, Zhao Y, Shen L, Chang WY, Musendo RK, Chen EQ, Song YL, Ren XK. *Chem Commun*, 2019, 55: 3012–3014
- Bai Y, He S, Lian Y, Dai C, Zhang H. *RSC Adv*, 2019, 9: 31551–31562
- Li Z, Fu Y, Li Z, Nan N, Zhu Y, Li Y. *Polymer*, 2019, 162: 58–62
- Li Y, Dong XH, Zou Y, Wang Z, Yue K, Huang M, Liu H, Feng X, Lin Z, Zhang W, Zhang WB, Cheng SZD. *Polymer*, 2017, 125: 303–329
- Zhang WB, Cheng SZD. *Chin J Polym Sci*, 2015, 33: 797–814
- Su Z, Zhang R, Yan XY, Guo QY, Huang J, Shan W, Liu Y, Liu T, Huang M, Cheng SZD. *Prog Polym Sci*, 2020, 103: 101230
- Xu L, Zhang WB. *Sci China Chem*, 2018, 61: 3–16

- 21 Han SY, Wang XM, Shao Y, Guo QY, Li Y, Zhang WB. *Chem Eur J*, 2016, 22: 6397–6403
- 22 Wang XM, Guo QY, Han SY, Wang JY, Han D, Fu Q, Zhang WB. *Chem Eur J*, 2015, 21: 15246–15255
- 23 Shao Y, Yang S, Zhang WB. *Chem Eur J*, 2020, 26: 2985–2992
- 24 Shao Y, Yang SG, Zhang WB. *Materials China*, 2019, 38: 410–425 (in Chinese) [邵宇, 杨曙光, 张文彬. 中国材料进展, 2019, 38: 410–425]
- 25 Gladysz JA, Jurisch M. Structural, physical, and chemical properties of fluororous compounds. In: Horváth I, Ed. *Fluororous Chemistry Topics in Current Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. 1–23
- 26 Imae T. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, 8: 307–314
- 27 Cardoso VF, Correia DM, Ribeiro C, Fernandes MM, Lanceros-Méndez S. *Polymers*, 2018, 10: 161–186
- 28 Wang Q, Yu X, Jin J, Wu Y, Liang Y. *Chin J Chem*, 2018, 36: 223–226
- 29 Zeng X, Prehm M, Ungar G, Tschierske C, Liu F. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8324–8327
- 30 Zeng X, Kieffer R, Glettner B, Nürnberger C, Liu F, Pelz K, Prehm M, Baumeister U, Hahn H, Lang H, Gehring GA, Weber CHM, Hobbs JK, Tschierske C, Ungar G. *Science*, 2011, 331: 1302–1306
- 31 Glettner B, Liu F, Zeng X, Prehm M, Baumeister U, Walker M, Bates MA, Boesecke P, Ungar G, Tschierske C. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9063–9066
- 32 Dong XH, Ni B, Huang M, Hsu CH, Bai R, Zhang WB, Shi AC, Cheng SZD. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2459–2463
- 33 Hartmann-Thompson C. *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011
- 34 Cordes DB, Lickiss PD, Rataboul F. *Chem Rev*, 2010, 110: 2081–2173
- 35 Mabry JM, Vij A, Iacono ST, Viers BD. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4137–4140
- 36 Tuteja A, Choi W, Ma M, Mabry JM, Mazzella SA, Rutledge GC, McKinley GH, Cohen RE. *Science*, 2007, 318: 1618–1622
- 37 Shao Y, Xu X, Yin GZ, Han SY, Han D, Fu Q, Yang S, Zhang WB. *Macromolecules*, 2019, 52: 2361–2370
- 38 Oguri N, Egawa Y, Takeda N, Unno M. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9336–9339
- 39 Du J, O'Reilly RK. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2402–2416
- 40 Ren L J, Liu H K, Wu H, Hu M B, Wang W. *Adv Mater*, 2020, 32: e1805863
- 41 Jin PF, Shao Y, Yin GZ, Yang S, He J, Ni P, Zhang WB. *Macromolecules*, 2018, 51: 419–427
- 42 Liu Z, Kong D, Dong XH. *Sci China Chem*, 2017, 61: 17–24
- 43 Liang F, Zhang C, Yang Z. *Adv Mater*, 2014, 26: 6944–6949
- 44 Walther A, Müller AHE. *Chem Rev*, 2013, 113: 5194–5261
- 45 Wen G, Guo Z, Liu W. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1531–1547 (in Chinese) [文刚, 郭志光, 刘维民. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1531–1547]
- 46 Han D, Wen T, Han G, Deng Y, Deng Y, Zhang Q, Fu Q. *Polymer*, 2018, 136: 84–91
- 47 Ge JJ, Zhang A, McCreight KW, Ho RM, Wang SY, Jin X, Harris FW, Cheng SZD. *Macromolecules*, 1997, 30: 6498–6506
- 48 Waddon AJ, Coughlin EB. *Chem Mater*, 2003, 15: 4555–4561
- 49 Dong XH, Ni B, Huang M, Hsu CH, Chen Z, Lin Z, Zhang WB, Shi AC, Cheng SZD. *Macromolecules*, 2015, 48: 7172–7179
- 50 Cheng SZD. Concepts of metastable states. In: Cheng SZD, Ed. *Phase Transitions in Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 2008. 61–76

Synthesis, characterization, and self-assembly of a POSS-based Janus molecular particle

Yu Shao, Shuaiyuan Han, Shuang Yang, Wen-Bin Zhang^{*}

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry & Physics of Ministry of Education, Center for Soft Matter Science and Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Corresponding author (email: wenbin@pku.edu.cn)*

Abstract: Molecular nanoparticles have attracted significant research interests due to their unique physical and chemical properties. In this article, we report the synthesis of a Janus molecular nanoparticle based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) by a facile two-step click procedure, its self-assembly in the bulk and its phase behaviors. The Janus molecular nanoparticle *oom*-T₈F₅(OH)₃ has three hydroxylalkyl groups on the same plane of the POSS cube and five perfluoroalkyl chains on the rest vertexes. The Janus configuration was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry. Further investigation revealed that the molecule has a wide region of hexagonal columnar (Col_h) liquid crystal mesophase resulting from the collective hydrogen bonding interactions. In addition, due to the highly asymmetric distribution of the perfluoroalkyl tails, direct crystallization from the melt results in a metastable state which, upon heating, can further re-organize into a more stable crystalline state. This stable crystalline state is accessible only upon heating, but not upon cooling, which is a typical monotropic phase transition behavior. We also found that shearing in the Col_h phase can align the molecules and help develop into the more stable crystalline state. Overall, this work provides fundamental understanding for the self-assembly and phase behaviors of Janus molecular particles and may shed light into the design and development of hybrid nanomaterials in the future.

Keywords: Janus particles, giant molecules, liquid crystals, monotropic behavior, POSS

doi: [10.1360/SSC-2020-0125](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0125)