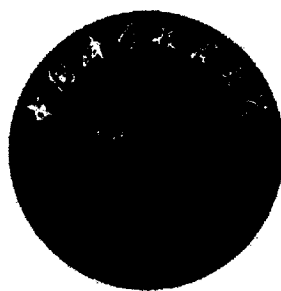


中国科学技术大学

硕士学位论文



离子芳香低聚物水相 自组装的调控

作者姓名：陶娇娇

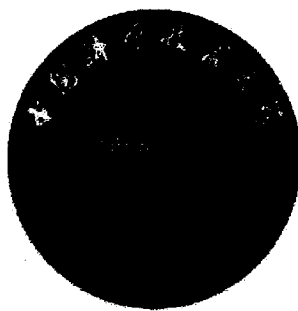
学科专业：同步辐射及应用

导师姓名：李良彬 教授

完成时间：二〇一四年五月十日


Y2601534

University of Science and Technology of China
A dissertation for mater's degree



Modulating the self-assembly of ionic aromatic oligomers in aqueous solution

Author's Name : Jiaojiao Tao
Speciality : Synchrotron Radiation and Application
Supervisor : Prof. Liangbin Li
Finished time: May 10th, 2014

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 陶娇娇

签字日期: 2014.6.4

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: 陶娇娇

导师签名: 李良彬

签字日期: 2014.6.4

签字日期: 2014.6.4

摘要

超分子自组装的驱动力主要是非共价键的弱相互作用力，其作用机制对离子强度、pH 等外界刺激比较敏感。研究外界刺激调控自组装体行为不仅有助于我们了解超分子自组装机理，同时针对外界刺激响应特性可便捷地有效地设计得到功能性材料，如超分子水凝胶、纳米光电器件、超分子液晶功能材料等。因此研究外界刺激对自组装体影响无疑是一个重要的研究方向。目前关于外界刺激对自组装体影响，主要集中研究 pH 和离子对纳米形貌影响，而关于 pH 和离子调控自组装体的结构和作用机制的报道甚少，可能是由于缺少实验体系。因此，我们合成了一系列刚性三臂离子芳香低聚酰胺分子，这些分子自组装行为与类淀粉样纤维素类似，可作为研究离子和 pH 调控自组装结构和作用力的模型体系，将有助于我们理解天然生物大分子对外界刺激的自组装行为。因此，我们开展了以下两部分工作：

(1) 通过 SAXS、TEM 等测试方法，研究两类别的一价盐（阴离子不同：NaCl、NaBr、NaNO₃；阳离子不同：NaCl、KCl、CsCl）对离子芳香低聚酰胺 P₇(COONa)₃ 水相自组装行为的影响。发现 NaCl 诱导发生以下结构转变序列：四方相转变成六方相，然后转变成片层与六方混合相，最后有序结构消失。以上转变可由离子强度对静电相互作用影响和离子分区产生的渗透压解释。本文证实了离子调控 1D 带电纳米材料出现丰富相形为和揭示了离子调控的作用机制。NaBr、NaNO₃/P₇(COONa)₃ 体系中也观察到类似的结构转变序列，无明显的阴离子效应；但在高浓度 KCl、CsCl 体系中，显示有明显的阳离子效应。

(2) 讨论 pH 对于离子芳香低聚物水相自组装的影响。酸和碱的加入都将使得 P₇(COONa)₃ 四方晶格膨胀，最后四方相消失，这由吸引力减小来解释。而相较于 P₇(COONa)₃ 分子，不对称的 P₆(COONa)₃，P₅(COONa)₃，P₄(COONa)₃ 分子臂长逐渐减少，由于溶解度大呈单分子溶解状态。此时加入 GdL 酸使羧基质子化，降低分子间斥力。一定量 GdL 酸可诱导以上三种分子自组装形成纳米纤维，但纤维的排列各异。P₆(COONa)₃ 形成六方有序排列；P₅(COONa)₃ 排列有序度降低，在 SAXS 上难以观察到高级峰；而 P₄(COONa)₃ 呈无序排列。臂长对自组装的影响是多方面的，臂长越短单位体积静电排斥就越大，首先需加入更多的 GdL 使末端羧基质子化才能自组装形成原纤；其次臂长越短形成原纤的带电量越小，越不利于其有序排列。同时分子不对称引入缺陷结构，可能也不利于有序排列。

关键词：自组装，离子芳香低聚酰胺，离子强度，pH，结构转变，X 射线

ABSTRACT

The driving forces for supramolecular self-assemblies are non-bonded and weak interaction, which can be sensitive to environmental conditions, such as ionic strength, pH and so on. External simulation modulated the organization of the self-assemblies not only contributes to understand the mechanism of aggregation, but also is very important in easily and effectively obtaining the functional materials, such as supramolecular hydrogel, nano-scaled photoelectric devices, supramolecular liquid crystal and so on. The current studies are concentrated on the nano-scaled morphology affected by ions and pH. However, salt and pH modulated organization of the self-assemblies remains a topic relatively unexplored with obscure underlying mechanism, mostly due to scarcity of experimental systems. Therefore, a series of rigid three-armed ionic aromatic oligoamide molecules were prepared in our group. Those provide novel model systems to investigate the effects of ionic strength and pH on arrangements and stabilities of organized 1D nanostructures. In addition, the BTA-compounds with peripheral carboxyl are analogous to amyloid fibrils but more simple and controllable, this study may contributes to understand the aggregation behaviors of bio-macromolecules. Two aspects of work are included in our text as follows:

(1) The effects of two classes of monovalent salts (Anion effects: NaCl, NaBr, NaNO₃; Cation effects: NaCl, KCl, CsCl) on the aggregation behaviors of P₇(COONa)₃ in aqueous solution have been investigated by SAXS, TEM and so on. The arrangement of nanotubes with increasing of NaCl concentration undergoes structural transition sequences from rectangular phase to hexagonal packing, then to lamellar gel, finally to disordered structure. The observed transitions are understood by ionic effects on electrostatic interaction between charged nanotubes and osmotic pressure due to ion partitioning. The study demonstrates rich phase behaviors of ordered, charged 1D nanostructure by tuning ionic strength and underlying key

physical principles. No specific anion effect is observed for NaBr/NaNO₃, which also exhibit similar transition sequences; while KCl, CsCl/P₇(COONa)₃ systems show specific cation effect.

(2) The effects of pH on the self-assembly of ionic aromatic oligoamides are discussed. Due to the decrease of attraction, the rectangular arrangement of P₇(COONa)₃ in aqueous solution would expand with increasing or decreasing pH before it disappears. Compared with P₇(COONa)₃, the highly charged P₆(COONa)₃, P₅(COONa)₃, P₄(COONa)₃ with the less length of hydrophobic arms would be molecularly dissolved due to electrostatic repulsion. It is possible that carboxylate gets protonated after the hydrolysis of GdL and the partially protonated molecules start aggregating. First, the three molecules would self-assembly into nanofibrils with adding GdL, but with different arrangements. GdL/P₆(COONa)₃ system arranges into hexagonal phase and GdL/P₅(COONa)₃ system shows less order arrangement without high order peaks in SAXS curves. Disordered structure would be found in GdL/P₄(COONa)₃ system. The effects of length of molecules are from various aspects: More GdL would be needed to make carboxylate protonated and start to aggregate due to the larger electrostatic repulsion with less volume of molecules, which is also an adverse factor to form an ordered arrangement. Meanwhile, the introduced defect also results in the orderless arrays due to the asymmetry of molecules.

Keywords: self-assembly, ionic aromatic oligoamide, ionic strength, pH, structural transition, X-ray

| | |
|--|-----|
| 摘 要..... | I |
| ABSTRACT..... | III |
| 目 录..... | V |
| 第 1 章 绪论..... | 1 |
| 1.1 引言..... | 1 |
| 1.2 超分子化学..... | 2 |
| 1.2.1 超分子化学简介..... | 2 |
| 1.2.2 超分子作用力..... | 2 |
| 1.2.3 超分子构筑单元——BTA 型超分子..... | 6 |
| 1.3 超分子自组装行为的调控..... | 11 |
| 1.3.1 离子对自组装行为的影响..... | 11 |
| 1.3.2 pH 对自组装行为的影响..... | 13 |
| 1.4 本论文的研究内容和意义..... | 15 |
| 参考文献..... | 17 |
| 第 2 章 离子调控对称芳香低聚物水相自组装..... | 23 |
| 2.1 前言..... | 23 |
| 2.2 实验部分..... | 24 |
| 2.2.1 样品制备..... | 24 |
| 2.2.2 测试方法..... | 24 |
| 2.3 NaCl 调控芳香低聚物 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装..... | 25 |
| 2.3.1 NaCl 调控样品表观和微观形貌..... | 25 |
| 2.3.2 NaCl 诱导周期性结构变化..... | 27 |
| 2.3.3 NaCl 调控纳米管形貌..... | 30 |
| 2.3.4 讨论..... | 31 |
| 2.4 阴离子效应 (NaBr 、 NaNO_3)..... | 33 |
| 2.5 阳离子效应—— KCl 、 CsCl | 35 |
| 2.6 本章小结..... | 35 |
| 参考文献..... | 37 |
| 第 3 章 pH 调控芳香低聚物水相自组装..... | 41 |

| | |
|---|----|
| 3.1 前言..... | 41 |
| 3.2 实验部分..... | 42 |
| 3.2.1 样品制备..... | 42 |
| 3.2.2 测试方法..... | 42 |
| 3.3 pH 调控 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装..... | 43 |
| 3.4 GdL 诱导 $P_6(\text{COONa})_3$ 水相自组装..... | 45 |
| 3.5 GdL 诱导 $P_3(\text{COONa})_3$ 水相自组装..... | 50 |
| 3.6 GdL 诱导 $P_4(\text{COONa})_3$ 水相自组装..... | 51 |
| 3.7 讨论..... | 51 |
| 3.8 本章小结..... | 53 |
| 参考文献..... | 54 |
| 第 4 章 总结与展望..... | 57 |
| 致 谢..... | 59 |
| 在读期间发表的学术论文与取得的研究成果..... | 61 |

第 1 章 绪论

1.1 引言

超分子化学被称为“分子之上的化学”，旨在通过非共价键相互作用，如氢键、 π - π 堆叠、静电相互作用、疏水亲水相互作用等，使得分子间形成有特殊结构和功能的聚集体^[1-5]。超分子自组装在近三十年迅速发展成为与物理、生物交叉的重要领域，引起众多科学家的目光^[6-8]。DNA、蛋白质都由自组装过程形成，因此自组装的机理研究具有十分重要的生物意义^[9-11]；同时自组装还是目前用来制备新型功能材料及分子器件的最方便最有效的途径之一。特别是对于制造结构规则的功能材料，自组装已经显现出独一无二的优越性^[12]。可以说，超分子化学的研究不仅具有重要的生物基础研究背景，还对纳米材料的制备具有指导意义。

近年，国内外工作者对超分子领域进行了深入的研究，制备了一系列的超分子^[13-17]。其中，Meijer 及其研究小组合成了大量的 BTA 型分子并研究其子组装体的结构^[18-20]，BTA 型分子因其分子臂的结构多样性备受关注，可自组装形成纳米纤维、纳米管等多种形态，可制备成超分子液晶、水凝胶、有机凝胶及金属有机框架（MOFs）等，潜在应用于药物载体、组织工程、光电材料、晶体工程等领域。然而目前大部分的研究主要集中在自组装体结构和功能方面，而对于自组装过程的形成机制及外界刺激响应的影响研究较少。因为超分子自组装过程的驱动力是非共价键的弱相互作用，其对外界刺激如温度、离子强度、pH 值等变化比较敏感^[21, 22]；同时，研究外界刺激响应的超分子自组装也是实现其功能的有效方法，如 pH 响应的超分子凝胶^[23]，其在药物载体等方面具有潜在应用价值；研究表明离子的存在对蛋白质或者多肽的一维超分子自组装结构有多方位各层次的影响，例如一些神经性疾病的研究，老年痴呆症、帕丁森病等，是由生物体系内 DNA、蛋白质、淀粉类纤维素与离子作用引起折叠、聚沉造成的^[24]。离子还会影响一维自组装体系的长程有序排列，带电的一维超分子自组装柱状结构由于静电排斥形成二维密堆有序结构；而离子的加入会屏蔽静电排斥，从而导致长程有序的消失^[25]。因此研究自组装体对外界刺激无疑是一个重要的研究方向。

本章中，我们将简单的介绍超分子化学和超分子构筑单元——BTA 型超分子合成与自组装的研究概况，然后对离子、pH 调控自组装行为作总结性概况介绍，最后根据其研究概况提出本论文的设计思想、研究内容和研究意义。

1.2 超分子化学

1.2.1 超分子化学简介

这一领域起源于碱金属阳离子与冠醚和穴醚的选择性结合^[26-28], 后拓展导致了分子识别的出现, 进一步延伸到分子间相互作用和过程, 并扩展到其他领域, 诞生了超分子化学^[3,29,30]。超分子化学的概念是在 1978 年被 Lehn 教授引入, 此后其作为一门新兴的, 与物理、生物、材料、信息等多门学科交叉构成的边缘科学迅速发展起来。1987 年 C.J. Pedersen、J.M. Lehn、D.J. Cram 三位化学家获得诺贝尔化学奖, 以表彰他们在超分子化学领域的开创性工作。

分子间的非共价键相互作用是超分子化学研究的重点部分。由于非共价键的动态和可逆性质, 结合超分子化学和材料科学特征, 通过自组装制备刺激响应的功能性材料。例如, pH 和离子响应的超分子水凝胶^[23,31], 其在药物载体等方面的潜在应用; 一些超分子表现在离子选择性方面的有效应用潜能^[32,33]。多年研究表明, 超分子自组装的驱动力不是单一的, 一般都是以某种非共价键作用力为主, 其他作用力协同作用。下面将详细介绍超分子作用力。

1.2.2 超分子作用力

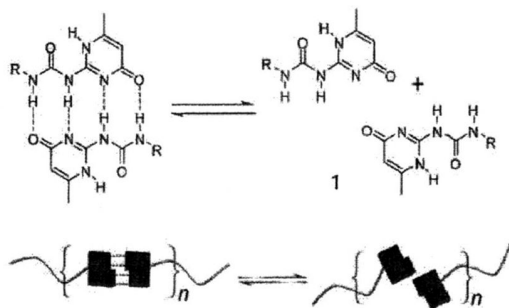


图 1.1 两分子 2-脲基-嘧啶酮 (UPy) 间可逆的多重氢键相互作用和基于此作用形成的超分子聚合物的示意图^[37]。

氢键被认为是超分子自组装中最重要的非键相互作用力之一。氢键发生在正极化的 H 以共价键与电负性原子, 氢键经常被分为三类: 较强氢键 ($\sim 15\text{-}40\text{ kcal/mol}$, 如 $\text{COOH}\cdots\text{COO}^-$, 即电荷辅助氢键); 中等强度氢键 ($\sim 5\text{-}15\text{ kcal/mol}$, 经常在中心氢键给体与电负性原子 N、O 受体体系中观察到); 弱氢键 ($\sim 1\text{-}5\text{ kcal/mol}$, 如 $\text{CH}\cdots\text{O}$)。氢键作为一种具有方向性、饱和性、可逆性、强度适中的作用力, 其在超分子自组装和天然生物大分子自组装 (如 DNA

双螺旋结构) 具有重要的作用。由于氢键的强度和可逆性, 可对单体中氢键基团精确控制设计, 使其在自组织过程中构筑多重氢键^[34,35]。Meijer 教授对氢键作用做了大量研究, 例如 2-脲基-嘧啶酮 (UPy), 可通过四重氢键形成二聚体, 可广泛应用于构建超分子聚合物 (图 1.1)^[36,37]。在此体系中, 超分子粘性随温度增加而降低, 表现出独特的热响应性的氢键相互作用的特性。这些有趣的性质将使得超分子聚合物更易被合成及广泛的应用领域。

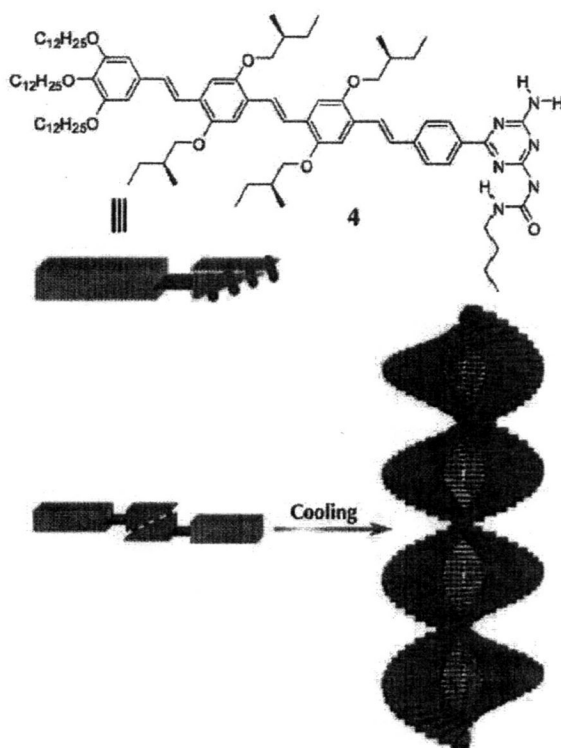


图 1.2 π -共轭分子在 π - π 堆积作用和多重氢键相互作用驱动下自组装^[39]。

π - π 堆积相互作用: 在超分子化学体系中, π - π 堆积作用是含有芳环的有机物间的一种非共价键相互作用, 来源于 π 共轭体系中 p 轨道的重叠, 因此随 π 电子数增多而增强。但 π - π 堆积作用不像非极性溶剂中氢键强度大, 也不像氢键具有方向性。因此, π - π 堆积作用和氢键两者共同作用在构筑超分子聚合物材料被广泛研究, 此种材料同时受益于 π 共轭单体固有性质^[38,39]。例如, Meijer 领导的小组利用 π 共轭的低聚 (p-亚苯基乙烯) 派生物 (OPV-4) 4 手性侧链覆盖上十二烷基氧苯酮和另外一个端基连接脲基三嗪形成自补偿的四重氢键, 自组装形成螺旋超分子纤维结构^[39] (图 1.2)。

静电相互作用包括静电引力和静电斥力，静电作用没有方向性和饱和性。例如，我们组合成的 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子在水中自组装成纳米管结构，再有序排列形成四方相结构^[40]。我们通过理论计算得到，带负电荷的螺旋堆叠的分子外围端基 COO^- 吸引正电荷 Na^+ ，当 Na^+ 恰好位于两 COO^- 之间时，自由能最低。在加热或者脱水过程中，将改变静电相互作用，从而改变结构的稳定性。文献中报道 BTA 型分子^[41]—— $P_4(\text{COONa})_3$ 分子，由于在水中溶解度较大，分子在水中电离程度高，带电量大的分子间难以发生自组装，需要加入葡萄糖内酯（GdL）释放出 H^+ ，与 COO^- 结合降低其分子带电量从而形成自组装体系。

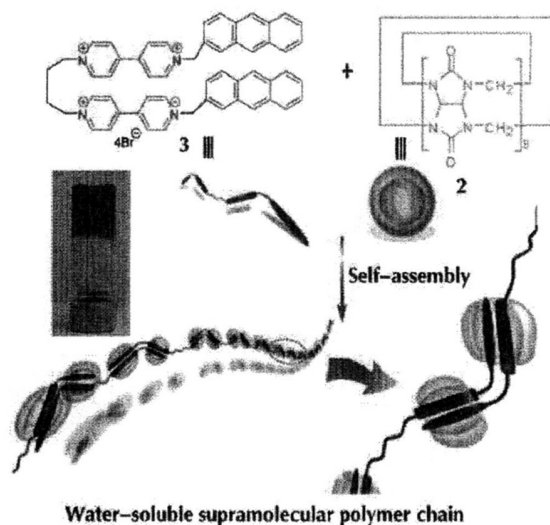


图 1.3 瓜环 (CB[n]) 形成的超分子聚合物示意图^[42]。

疏水相互作用，可定义为分子疏水部分在水中聚集，也是一种构建超分子聚合物的有效的非键相互作用。由于环糊精 (CDs) 和瓜环 (CB[n]) 疏水孔洞，使其成为超分子聚合物大环主体的理想的和广泛应用的单体。例如，张等人利用 CB[8] 和多官能团的单体 3 间多重主体稳定的电荷转移相互作用，制备超分子聚合物^[42] (图 1.3)。此外，其能在较低浓度 (4 mM) 下，形成钾离子响应的超分子凝胶。因此，通过调控自补偿分子的刺激响应性质，可容易获得通过疏水作用驱动的刺激响应型超分子聚合物。目前设计合成的两亲性超分子，其一端疏水 (芳香环等大环结构)，一端亲水 (包括羧基、羟基等)，其在水中自组装成纳米管、纳米膜、囊泡等多种超分子形态。Toshimi Shimizu 教授总结了线性的两亲性超分子在水中自组装成纳米管方法、纳米管形貌、纳米管维度的可控及其性质与应用^[43]。超分子亲水与疏水部分大小对其自组装结构与形态影响各异。例如，我们实验组王道亮博士合成的 P73、P72、P71，依次端基亲水基团减少，其在水中溶解度减小，但其在水中都能自组装形成六方相超分子液晶态^[44]。

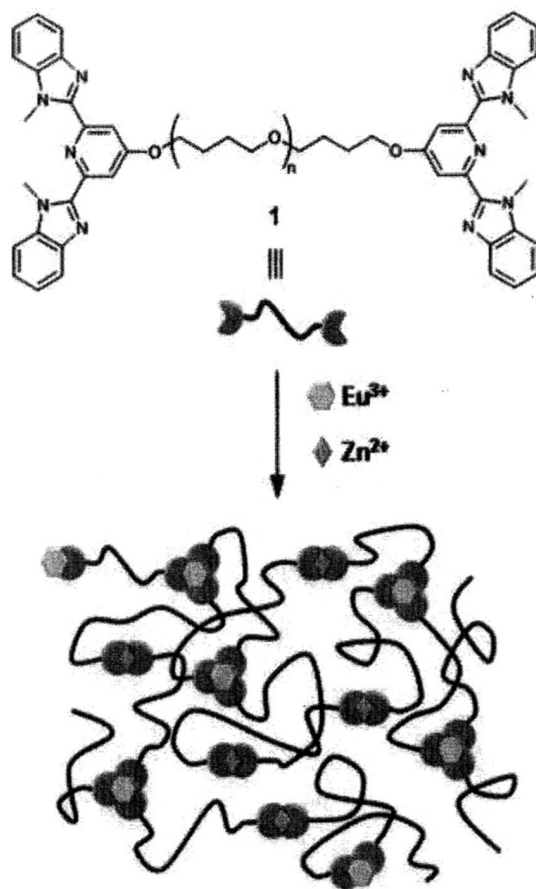


图 1.4 两分子的双(2,6-双(1'-甲基-苯并咪唑)-4-羟基吡啶)在金属-配体配位键作用驱动下形成了金属超分子聚合物的示意图^[50]。

金属-配体配位键：配位键一般在金属与超分子络合形成的金属有机框架(MOFs)、配位聚合物、金属有机凝胶、其他晶体簇等体系中，其具有高度方向性和高强度的一种作用^[45-47]。对配位键的基础研究目标是，获得高质量的单晶并研究其性质。目前，金属-配体间配位键也可作为一种可逆的非共价键相互作用出现，形成刺激响应的金属超分子聚合物。除此之外，配位键强度可调控及金属离子和配体间的氧化还原性与发光性能，将应用到制备金属有机超分子聚合物材料中。Rowan 等人利用三配位的二(2,6-二(1'-甲基-苯并咪唑)-4-羟基吡啶)(图 1.4)作为一种多配位配体构建刺激响应的超分子聚合物材料^[48-50]。一般所形成的体系都伴随着发光性能，如通过使用炔基配体代替氯等配体，可以使三联吡啶铂或金配合物的发光性质得到显著提升，此该体系通常存在着微妙的金属-金属作用。

对于超分子聚合物来说，超分子结构的稳定性是由于多重非共价键相互作用

的共同作用。在同一超分子结构中结合不同的多重非共价键作用最大的好处是使此材料的性质呈多样性及对不同刺激响应的智能化^[51]。更进一步来说, 构筑高度复杂和多功能的超分子聚合物, 结合多重非共价键作用将更加方便。例如, 黄飞鹤教授等人报道了动态超分子聚合物具有线性和交联拓扑结构^[52]。线性的超分子聚合物由穴状配体主体部分和百草枯衍生物客体部分的氢键和面-面 π - π 堆积相互作用驱动自组装^[53]。当加入交联剂 $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ 与三唑配体配位形成交联的超分子聚合物网络。

1.2.3 超分子构筑单元——BTA 型超分子

目前超分子研究重点是深入了解超分子结构变化对聚集体性质影响, 从而弄清楚超分子聚合机理。在过去二十年, 一系列超分子单元被合成, 如缩氨酸两性化合物^[43]、BTA 型芳香低聚物^[54-56]等, 可在溶剂中形成一维、二维、三维聚集体, 自组装成超分子液晶、有机凝胶、水凝胶, 应用于光电材料、药物载体、组织工程等领域。作为一类典型的超分子单体, 苯基-1,3,5-三甲酰胺型超分子 (BTAs) 引起广泛的关注, 其包括两种类型: 三个以 N 为中心或三个以 C=O 为中心的酰胺键, 如图 1.5 (a) 所示^[57]。之前文献中报到过^[18], 非极性稀溶液中圆二色谱表明了 C=O 型的 BTAs 在烷基链上引入手性中心时, 在 220nm 左右表现出康顿效应, 证实了 BTA 聚集体的螺旋自组装性质。溶液中振动圆二色谱实验 (VCD) 和密度泛函理论 (DFT) 计算证实了螺旋聚集体中酰胺键平面和苯环平面曾在非零的扭转角, 在分子间自组装过程中, 氢键作为主要的非共价键驱动力, 如图 1.5 (b) 是分子间氢键的形成使单个分子一维增长形成超分子聚集体模型图。

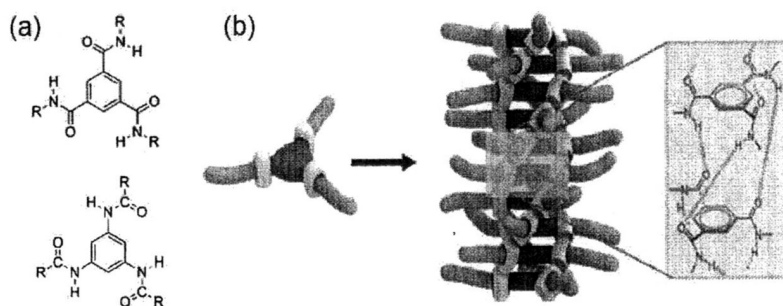


图 1.5 (a) C=O-和 N-苯基-1,3,5-三甲酰胺 (BTAs) 分子化学结构式; (b) 典型的 BTAs 分子自组装形成螺旋一维聚集体结构, 由三重分子间氢键维持稳定。^[57]

目前荷兰的 Meijer 教授领导的小组对 BTAs 的超分子自组装做了系统而深入的研究, 揭示超分子组装过程与分子间非共价键相互作用力、溶剂、温度、浓度等因素的关系, 从而达到设计超分子结构与性能的目的^[19,38]。BTAs 可作为理想的模型体系去研究分子结构变化及溶剂性质对超分子聚合机理的影响。

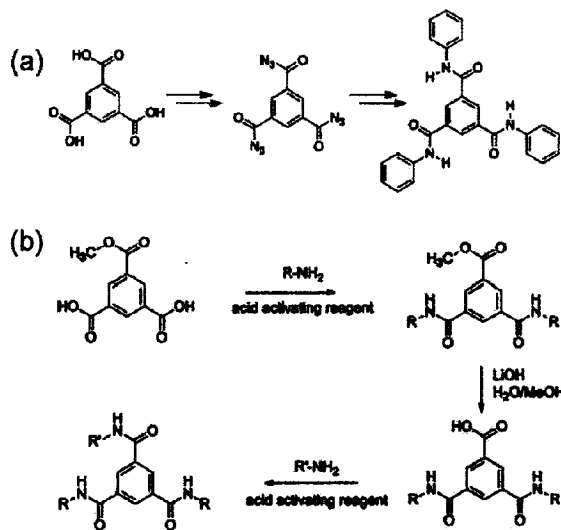


图 1.6 (a) 最初 BTA 分子的合成路径^[58]; (b) 不对称 BTA 分子合成路径^[62]。

BTA 分子首次在 1915 年由 Curtius 合成^[58], 从均苯三甲酸出发, 在低压和加热条件下, 通过三酯反应得到三酰胺叠氮化合物, 在与苯胺反应得到苯基 BTA 分子, 但其产率不高。1954 年, Rohm 和 Haas 制备了丙烯酸酯 BTA 型化合物并申请专利^[59], 其由三甲基苯-1,3,5-三羧酸与乙烯氧基乙基胺发生酰胺化反应, 此反应需要高温和较长的反应时间。1959 年, 三(正硝基苯基)类似物由两步反应得到^[60]。首先, 三甲基磺酸与亚硫酸酐在室温下反应生成中间产物—酰氯, 能有效的缩短反应时间。制备 C=O 为中心的 BTAs 最常见的反应是用苯-1,3,5-三甲酰氯与胺在碱性条件下反应。不对称的 C=O 型 BTAs 最早由 Bayer 在 1975 年的专利中提到^[61], 目前 Meijer 教授组通过三甲基苯-1,3,5-三羧酸水解合成了 3,5-(甲酸甲酯)间苯二甲酸^[62]。

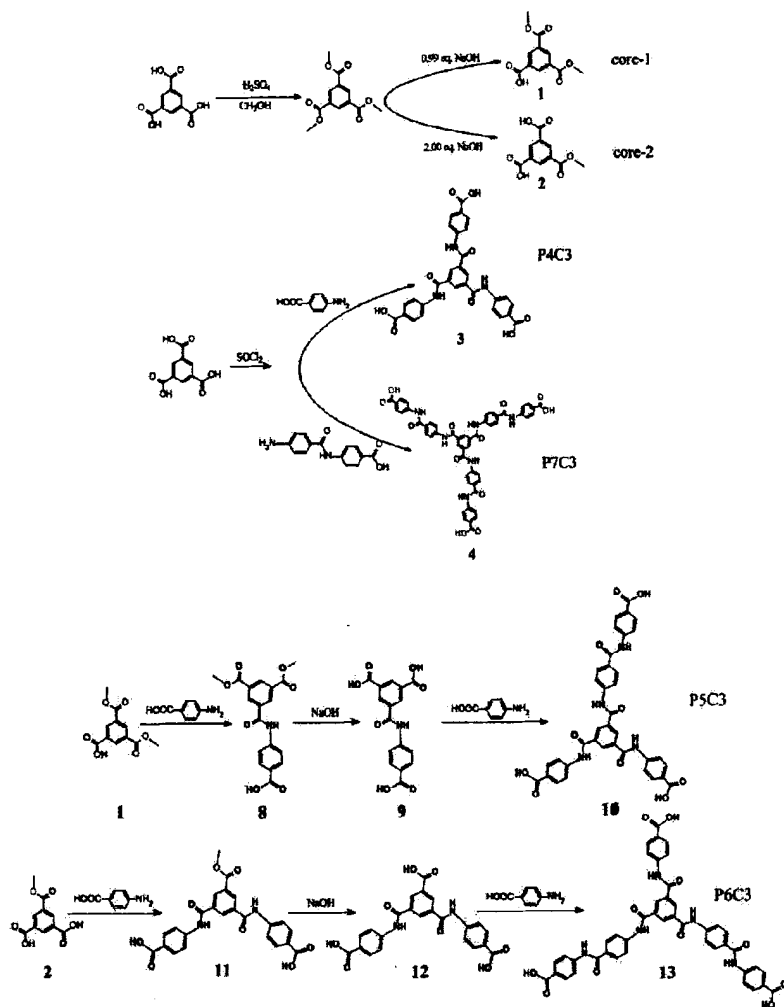


图 1.7 C3 对称和不对称分子合成路径及产物结构^[63]。

我们组的李俊俊博士通过控制均苯三甲酸甲酯的水解条件，分别获得 3,5-(甲酸甲酯)间苯二甲酸和 3,5-(间二甲酸甲酯)苯甲酸两种非对称 BTA 分子^[63]。这种合成方法将很容易获得 BTAs 烷基不对称分子如图 1.7 所示。重结晶后的均苯三甲酸，加入二氯亚砷做反应物及溶剂，在 DMF 催化作用下进行酰氯化反应，后经过减压蒸出过量的二氯亚砷，将烧瓶内的酰氯产物与对应的对氨基苯甲酸或 4-(4-氨基苯甲酰胺)苯甲酸在冰水浴中，加入 DMAc 中反应，后室温过夜反应，在水中沉淀出产物，分别得到四个苯环和七个苯环，中间由酰胺键连接的以 C=O 为中心的对称 BTAs；另一方面，控制均苯三甲酯的水解条件，得到均苯三甲酸单甲酯和均苯三甲酸二甲酯这两种反应核，之后通过两步酰氯化反应分别得到不对称的 BTAs 分子，故而组成一个系列，由四个苯环到七个苯环的臂长不对称的 BTAs 分子（如图 1.8），研究自身臂长因素对水相自组织的影响。

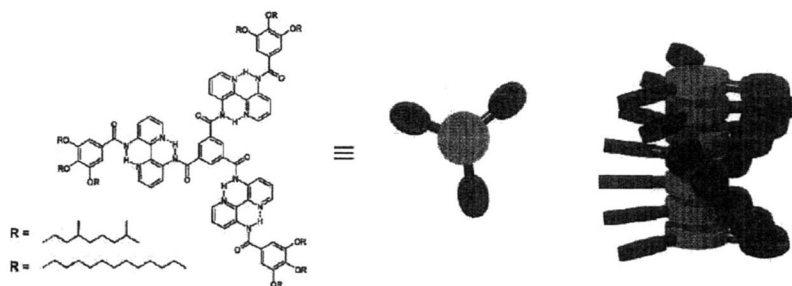


图 1.8 首次合成的基于双吡啶 C3 对称盘状分子形成超分子螺旋堆叠的示意图^[18]。

由于 BTA 型分子臂长多样性，目前报道的 BTA 型超分子自组装各异，其在溶解度、自组装微观形貌、自组装周期性结构、分子排列方式等方面均表现出一定的差异性。如图 1.8 所示，基于双吡啶 C3 对称盘状分子在非极性溶剂稀溶液中螺旋堆叠形成超分子聚合物，外围基团的手性觉得超分子聚合物的手性^[18]。同时，他们还通过变温紫外圆二色谱研究了，稀溶液中超分子自组装与温度关系，分析了超分子自组装聚集机理。结果显示，图 1.4 中 1 和 2 化合物以等链聚合方式生长，而化合物 3 具有更大极性的外围链端，可在极性更大的溶剂中，以协同聚合方式增长。此种 C3 超分子可在很稀的溶剂中，主要以分子间氢键（酰胺键）和 π - π 堆积（苯环）单螺旋自组装，可能还存在范德瓦尔斯、静电相互作用。那么其在更高浓度是否存在其他形式的分子排列方式呢？

我们组李俊俊博士合成了一系列以羧酸钠为端基的 BTA 型芳香低聚物分子，其中 $P_7(\text{COONa})_3$ 可在水中自发自组装形成纳米管结构，纳米管可平行有序排列形成微米级纤维，并通过小角/宽角 X 射线等表征其多级结构^[40]（如图 1.9）。构筑单元 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子通过 π - π 堆叠方式叠加，并存在 5/1 螺旋结构。该体系的原位 SAXS 测试，进一步证实了纳米管之间以面心正交有序方式排列，且该长程有序结构是由离子静电排斥与范德华吸引作用平衡维持稳定。该体系在水中的自组装行为与淀粉样纤维素类似，这个简单易合成的模型体系将有助于我们进一

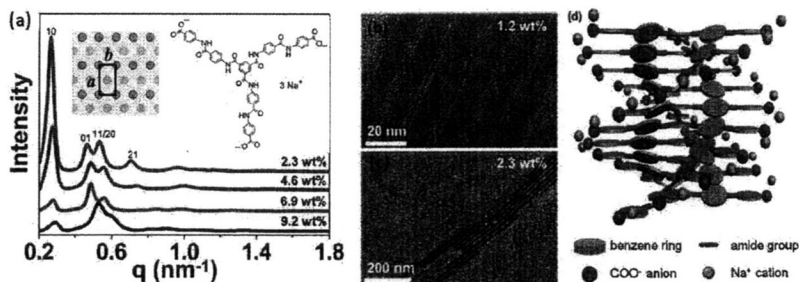


图 1.9 (a) 芳香低聚物 ($P_7(\text{COONa})_3$) 在水中自组装形成四方相；(b) (c) 纳米管形貌；(d) 理论计算得到 $P_7(\text{COONa})_3$ 堆叠模型^[40]。

步理解自然界中生物大分子的自组装行为；同时此分子外围是羧酸钠基团，加入酸将有利于其质子化，影响电荷分布，可能会影响结构的变化，因此此体系可作为研究盐、pH 对超分子自组装结构影响的模型体系。

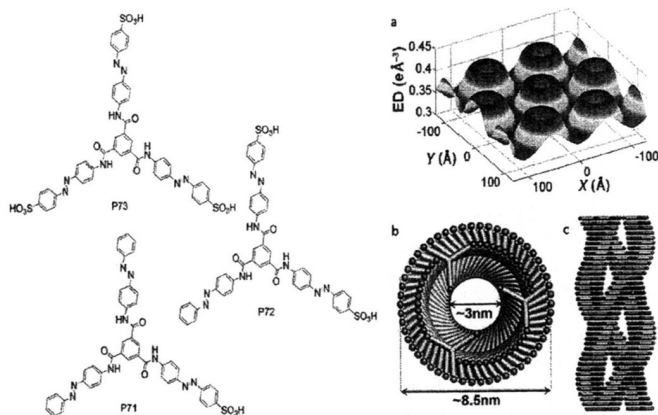


图 1.10 P73, P72 和 P71 化学结构；(a) 13 wt% P73 水溶液的电子密度反演图；P73 体系超分子螺旋柱状结构图示 (b) 俯视图和 (c) 侧视图^[44]。

我们实验组王道亮博士合成了一系列 C3 型分子——P73, P72 和 P71^[44] (图 1.10)，除 P71 分子水溶性较差，不能形成溶致液晶外，其余样品体系在水中随着浓度的升高能分别呈现溶液、液晶和凝胶三种状态。小角 X 射线散射的结果说明样品体系形成了六方相螺旋超分子构筑，其通过对 SAXS 数据进行傅里叶变化得到 13 wt% P73/水体系形成空心圆柱以六方有序结构排列，并结合基于六方晶格对称性而推导的浓度与六方柱间距公式，得到了分子组装模型：刚性三臂分子以三股螺旋的方式缠绕形成空心圆柱，圆柱直径约为 8.5nm，中间水通道的直径约为 3nm。这样的超分子自组装结构稳定，不易受到浓度变化和外围离子缺陷的影响。同时，此类样品体系具有超分子手性对称破却的特性及各向异性的离子电导率特性，这些特性赋予此类 C3 对称和不对称的分子用于制备手性的液晶功能材料和离子导电材料的可能性。

BTAs 由于其分子臂多样性，可自组装成多种聚集结构，从而广泛应用于多种领域，如图 1.11。上世纪 80 年代，Matsunaga 及其合作者观察到带有线性烷基侧链的 BTAs 在很宽的温度范围内表现为热致液晶和柱状有序六方结构性质^[64]，BTAs 液晶可用于制备先进材料方面，如二极管和非易失存储器。BTAs 与聚合物两相混合体系可提高其电性能^[65]。除此之外，带有偶氮苯发色团的 BTAs 液晶，在薄膜体系结构中具有显著地稳定地光诱导取向性质，且在制备稳定的体积全息光栅表现潜在的价值^[66]。BTAs 侧链基团极性不同，可制备有机胶和水凝胶。Hanabusa 观察到来自于外消旋的香茅醇的分支侧链可诱导 BTAs 与烷烃溶剂体

系的粘弹性变化,此有机胶可潜在应用于制备电线的绝缘层^[67]。另外,外围功能团是冠状醚、吡啶、酸根的 BTAs 将在水中形成水凝胶,其中吡啶和苯甲酸类 BTAs 衍生物将形成 pH 响应的水凝胶^[31]。这些可逆或者响应型水凝胶将可应用于传感器和组织工程。

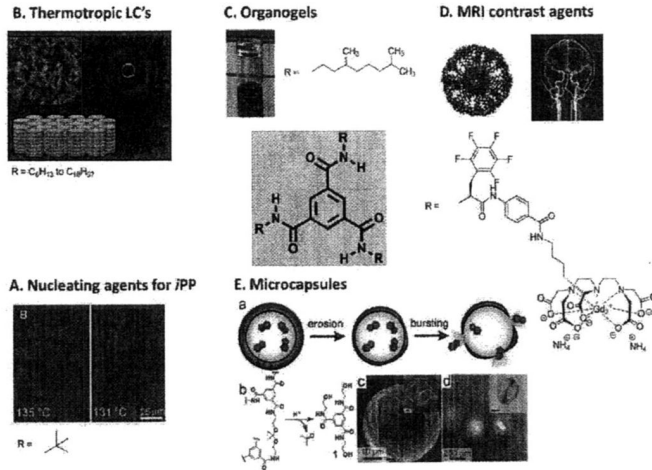


图 1.11 BTAs 应用领域总括。BTAs 分子侧链不同导致其应用领域不同^[57]。

以上材料的发展离商业化还有很大距离。目前 BTAs 作为商业化材料的唯一案例是作为等规聚丙烯(iPP)成核剂和澄清剂^[68]。在无添加剂时,iPP 在 110°C 以不透明状态结晶。当加入少量 BTA (大约 200ppm) 将增加其结晶温度并限制球晶尺寸,从而增加 iPP 透光性。也可应用于生物医药应用, Brunsveld 等合成了用甘露糖取代外围基团的 BTAs 分子在聚集过程中显示荧光性。通过荧光显微法证实了其键合到细菌凝集素上。吡啶基 BTA 型分子形成二折叠相互穿插的网络结构与金属离子 Pd(II)和 Cu(II)配位形成纳米牢笼结构,同时此 BTAs 分子也可与 Cu(II)离子形成三维的多孔金属配位化合物,此时分子酰胺键参与形成表面通道而非参与氢键形成。

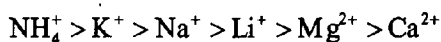
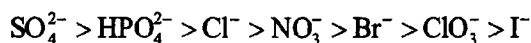
1.3 超分子自组装行为的调控

1.3.1 离子对自组装行为的影响

超分子自组装的驱动力主要是非共价的弱相互作用力,其对离子强度、pH 值、温度等外界刺激比较敏感。目前关于外界刺激对超分子自组装影响,研究 pH 和温度的影响文献较多,而离子的影响主要集中在离子调控生物大分子自组

装结构、作用力的变化。很多生物、化学及材料自组装现象都与离子作用相关，如生理盐水浓度为 150mM，主要由 Na^+ 、 K^+ 控制，调节细胞内外离子交换，对整个生命过程至关重要。因此研究自组装结构对外界刺激的反应无疑是一个重要研究方向。通过和分子之间的相互作用如静电或渗透压作用，离子可以直接影响自组装行为^[9,25]。而目前离子对自组装行为调控研究，主要集中在离子对生物大分子或棒状聚合物结构和作用力的影响，而离子对超分子自组装体系研究还处于起步阶段。

离子对自组装结构的影响是复杂的、多样的，在不同的体系中表现出不同现象。比如离子的存在会改变生物分子如多肽的二级结构，并进一步形成水凝胶^[22]，且凝胶的储能模量也会随着离子浓度的增加而增加，因此可以通过离子强度来调控自组装体系结构以及力学性能。而在表面活性剂和疏水盐的混合溶液中，带苯环的疏水离子会诱导表面活性剂分子密堆从胶束转变到层状结构^[69]。离子还有一个重要的性质与自组装体系的稳定性密切相关，即离子的 Hofmeister 序列^[70]。Hofmeister 序列按照降低蛋白质在水中溶解度的能力来对离子排序，常见阴离子及阳离子的顺序如下：



Hofmeister 现象在生物和化学体系中普遍存在，然而其离子作用机制并不完全清楚。比较公认的看法是离子通过直接或者间接影响酰胺基来改变蛋白质的表面静电荷，而表面静电荷是决定蛋白质溶解性的重要因素。某些体系中离子的顺序有可能颠倒，说明 Hofmeister 效应的复杂性对体系的依赖性。

在众多的超分子自组装体系中，一维纳米结构如纤维，管状结构等在过去的十年受到极大关注，因为维度会赋予上述体系特别的性质和应用^[12,71]；尤其在生命科学和生物现象中一维纳米结构扮演了很重要的角色，包括细胞的变形和分裂，DNA 双螺旋和淀粉样纤维等^[72]。研究表明离子的存在对蛋白质或者多肽的一维超分子自组装结构有多方位各层次的影响。在形成纤维的多肽水溶液中加入 NaCl 会产生类似晶体的纳米带或纳米管^[73]，或者无定形结构^[74]。离子还会影响一维自组装体系的长程有序排列，带电的一维超分子自组装柱状结构由于静电排斥形成二维密堆有序结构；而离子的加入会屏蔽静电排斥，从而导致长程有序的

消失。然而离子的屏蔽作用通常会涉及到离子在自组装结构附近和溶液中重新分布和差别屏蔽等复杂的现象和过程，因此在实验上会观察到相反的现象。2010年 *Science* 杂志报道了含短肽系列的超分子自组装束的长程有序排列在加入较低浓度(50mM)的单价盐就会完全被抑制^[75]；而 Sanders 等则观察到了肌动蛋白和溶菌酶复合自组装束的六方密堆排列在水溶液中单价离子的浓度约为 150mM 时达到极大^[25]。

已有的研究充分说明了离子对超分子自组装结构及其长程有序更高级结构的影响是多面的，复杂的，往往还依赖自组装体自身的性质和结构。目前面临的挑战是如何通过离子强度调控作用机制。例如，通过改变离子浓度来调节德拜屏蔽常数，从而改变斥力作用范围；另一个例子就是，带同种电荷的棒因反离子凝结而形成“like-charge” attraction^[76-78]，其随作用距离减少而增大，同时与反离子价态、大小、浓度等相关。吸引力的存在将影响自组装的结构。例如文献中从理论上分析，当部分多价离子凝结在DNA螺旋沟时，产生吸引力，从而可自组装成四方相结构；但当其他多价离子凝结在DNA磷酸糖类骨架上，则只有斥力作用，其只能组装成六方相^[79]。

但目前对离子和超分子自组装体系相互作用的理解特别是微观机制的理解还不够系统深入；而且绝大多数研究是针对蛋白质和多肽等天然聚酰胺，而在合成预聚酰胺自组装体系中离子效应的研究尚未展开。与具有复杂多级结构的天然聚酰胺相比，人工合成的化学结构简单可控的预聚物在水溶液中具有相同的自组装结构与功能，又能克服前者的一些缺点比如提取或人工合成的高成本、在自然条件下容易降解、难以进行精确的结构和功能微调。由于以上优势，合成预聚酰胺在水溶液中的一维超分子自组装行为吸引了非常多的注意^[18,19,40]，但离子对这一体系的影响则很少见到报道。因此及时开展离子对合成预聚酰胺自组装体的影响不仅有助于系统深入的研究自组装的离子效应，而且具有实际应用价值。

1.3.2 pH 对自组装行为的影响

pH 对自组装结构的影响是复杂的、多样的，在不同的体系中表现出不同现象，pH 可诱导小分子凝胶因子形成纤维网络的超分子凝胶，pH 也可触发缩氨酸 β 折叠自组装在向列相和各向同性相之间可逆的转换等。pH 响应的分子一般具有这样的特征：外围端基在加入酸或碱时，一般可被质子化或去质子化，从而影响整个分子带电量，进而影响分子间相互作用力。用 pH 调控形成均匀的体系及

超分子自组装过程是目前亟待研究的问题。此时,就需要某种酸可缓慢地调节体系的 pH,葡萄糖酸内脂(GdL)在水中溶解与水解具备这样一个性质(如图 1.12 所示):GdL 在水中快速溶解,但在水中溶解速度较慢,大概需要四五个小时。GdL 在水中缓慢地释放 H^+ ,有助于形成均匀的自组装体系和为研究其自组装过程提供便利。

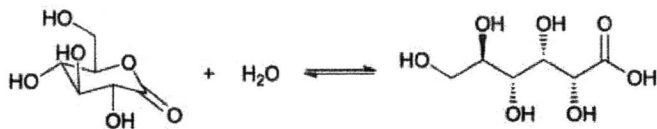


图 1.12 GdL 水解过程图示。

pH 的降低将诱导分子自组装^[80]。Hans-Werner Schmidt 他们采用荧光光谱研究 GdL 诱导 BTA 型小分子自组装过程,在结合电子密度泛函理论计算揭示了凝胶发光性质起源于超分子发色团的形成。作者通过 DLS 和荧光光谱实验表明 1Na 分子在水中溶解度大,电离程度高,分子带电量较大,彼此间斥力较大,其在水中难以自组装。加入 GdL,其缓慢水解释放 H^+ ,与目标分子外围羧基结合,有效降低其分子间斥力,开始聚集。通过密度泛函理论计算得到可能的聚合模型:两分子通过酰胺键氢键作用和苯环的 $\pi-\pi$ 堆积作用形成“on-top”二聚体。随时间增加,pH 减低使更多二聚体聚集形成柱状超分子结构。

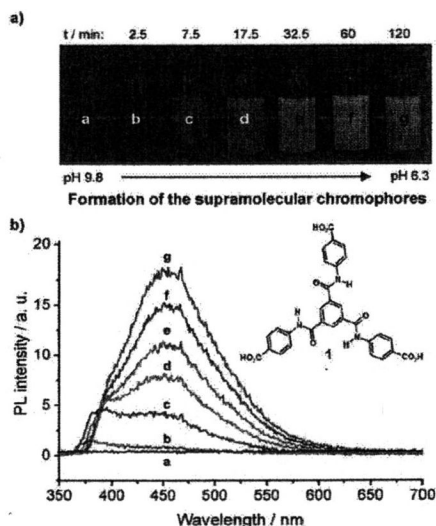


图 1.13 (a) 10g/L 1Na 水溶液在加入 GdL 之前 (a) 和之后 (b-g) 照片 (UV 照射 $\lambda_{exc}=366nm$); (b) 相应的荧光光谱 ($\lambda_{exc}=300nm$)。[80]

复旦大学的江明老师组发现纤维素-丙烯酸共聚物在改变 pH 值变化时,会发生胶束化和胶束-空心球转变^[81]。在 pH=3 时,聚丙烯酸链被质子化可与纤维素

形成复合物,发生胶束化现象。胶束中聚丙烯酸的交联会有效封锁整个胶束。当在中性环境中,将引起解络使得胶束核瓦解,此时 pH 诱导形成空心球。动态光散射和透射电子显微镜结果表明,从核壳结构的胶束到空心球的形貌转变是可逆的。合成的球具有这样的特种: $\text{pH} > 3$, 空心部分打开; $\text{pH} < 3$, 空心部分关闭, pH 起到开关的作用来调控自组装形貌,这种特殊的胶束将有希望应用于各领域。

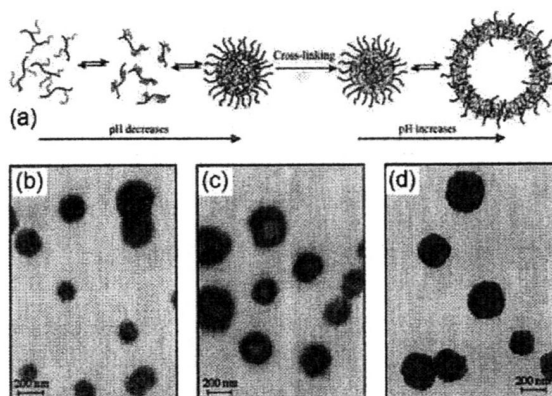


图 1.14 (a) pH 响应 HEC-g-PAA 共聚物胶束化及 pH 诱导胶束转变成空心球示意图;(b)pH 1.3 时共聚物形成的胶束;(c)交联和透析后转变成空心球;(d)调节 $\text{pH}=1.3$, 得到胶束。[81]

β 折叠缩氨酸可组装成带状、纤维状等,开创了软物质-类固体(soft-solidlike)材料,如水凝胶、有机凝胶、液晶。Neville Boden 设计合成了一系列 β 折叠缩氨酸,精确控制 β 折叠缩氨酸的纳米结构可控制其中间结构和微观形貌,将有利于低成本生产转基因动物或植物缩氨酸,主要是来源于自组装及对外界刺激反应过程的控制[82]。增加 pH 诱导其中一种缩氨酸由向列相转变成各向同性的流体,而另一种缩氨酸恰好显示相反的现象,pH 主要是影响 COOH 和 NH_3^+ 的去质子化,控制自组装的能量参数值随 pH 变化缓慢地连续地改变。向列相凝胶可用作生物支架去控制细胞的性质和队列,同时可用作矩阵分离手性分子和定向生物分子。这种 pH 响应转换体系,为生物大分子或细胞密封和控制释放提供了手段。

1.4 本论文的研究内容和意义

超分子自组装的驱动力主要是非共价的弱相互作用力,其对离子强度、pH 值、温度等外界刺激比较敏感。外界刺激不仅影响自组装体系的长程有序排列,也会影响自组装的形貌。同时,针对外籍刺激响应特性可便捷地有效地设计得到某些功能性的材料,如超分子水凝胶、纳米功能器件等。因此研究自组装体对外界刺激无疑是一个重要的研究方向。我们合成的 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子能在水中自发

自组装形成四方相,其不同于六方相只有斥力作用,四方相是由吸引力和斥力共同作用维持稳定的,而离子的加入则在不同层面上对吸引力和斥力大小产生一定影响,从而改变自组装结构。相较于 $P_7(\text{COONa})_3$, 其他离子芳香低聚物 $P_6(\text{COONa})_3$, $P_5(\text{COONa})_3$, $P_4(\text{COONa})_3$ 分子臂长逐渐减少(逐次减少一个酰胺键和一个苯环),但分子端基都是羧基,与酸或碱作用将发生质子化或去质子化反应,分子的带电量改变,将影响分子间相互作用,从而调控其自组装行为。如 $P_6(\text{COONa})_3$, $P_5(\text{COONa})_3$, $P_4(\text{COONa})_3$ 分子在水中溶解度大,分子带电量,分子间斥力较大,难以自组装,在水中呈单分子状态。因此,这些分子水溶液对离子和 pH 非常敏感,可作为离子和 pH 调控超分子自组装的很好的模型体系。同时,这些分子自组装行为与类淀粉样纤维素类似,因此了解离子和 pH 调控其自组装,将有助于我们理解天然生物大分子的自组装行为。因此,我们开展了以下具体工作并取得一定结果。

(1) 通过 SAXS、TEM、流变等测试方法,研究两类别的一价盐(阴离子不同: NaCl 、 NaBr 、 NaNO_3 ; 阳离子不同: NaCl 、 KCl 、 CsCl)对刚性三臂分子 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装行为的影响。发现 NaCl 诱导自组装结构发生以下转变:随着 NaCl 加入,四方相转变成六方相再逐渐过渡到片层和四方相的混合结构,最后有序结构消失。同时 NaCl 影响纳米管形貌,使其不断变短并变形。 NaBr 、 $\text{NaNO}_3/P_7(\text{COONa})_3$ 体系中也观察到类似的结构转变序列,显示无明显的阴离子效应;但在高浓度 KCl 、 CsCl 体系中,出现明显不同的结构,结果显示有明显的阳离子效应。这些有趣的发现,将预示着 $P_7(\text{COONa})_3$ 水体系可作为很好的模型体系,来研究离子对自组装结构和作用力研究,具有生物研究背景。

(2) 讨论 pH 调控离子芳香低聚物水相自组装行为。其中一定量的酸或碱都将促使 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装发生四方相晶格膨胀,最后四方相消失。酸和碱从不同角度促使纳米管线电荷密度下降,导致纳米管吸引力减弱,使得四方相晶格膨胀。而一定量 GdL 酸都将诱导其他三种分子 $P_6(\text{COONa})_3$, $P_5(\text{COONa})_3$, $P_4(\text{COONa})_3$ 自组装形成纳米纤维,但纤维在水中排列行为各异。其中, GdL 调控 $P_6(\text{COONa})_3$ 纳米纤维进一步形成六方相;而 GdL 诱导 $P_5(\text{COONa})_3$ 纳米纤维间也有序排列,但其有序度明显低于 $P_6(\text{COONa})_3$, 表现为在 SAXS 上难以观察到高级峰;而 $P_4(\text{COONa})_3$ 自组装形成的纳米纤维呈无序排列。pH 对离子芳香低聚酰胺自组装的影响是多方面的,首先分子臂长越短,分子单位体积带电量越大,分子间斥力越大,故需要更多的 GdL 酸将羧基质子化,降低分子间斥力,发生分子层层叠加形成纤维;其次就是分子臂长越小形成的纤维带电量越少,不利于其有序结构的形成。同时酰胺键的减少将影响氢键的形成,我们已讨论过氢键对自组装的重要性。

参考文献

- [1] Lehn JM. 1988. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices [J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 27: 89-112.
- [2] Lehn JM. 2002. Toward complex matter: supramolecular chemistry and self-organization [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 99 (8): 4763-4768.
- [3] Lehn JM 著. 1995. 超分子化学:概念和展望 [M], 沈兴海等译.北京: 北京大学出版社.
- [4] Lehn JM. 2002. Toward Self-Organization and Complex Matter [J]. *Science*, 295(5564): 2400-2403.
- [5] Whitesides GM, Grzybowski B. 2002. Self-Assembly at All Scales [J]. *Science*, 295(5564): 2418-2421.
- [6] Service RF. 2005. How Far Can We Push Chemical Self-Assembly [J]. *Science*, 309(5731): 95.
- [7] Gazit E. 2007. Self-assembled peptide nanostructures: the design of molecular building blocks and their technological utilization [J]. *Chemical Society Reviews*, 36 (8): 1263-1269.
- [8] De Greef TFA, Smulders MMJ, Wolfs M, et al. 2009. Supramolecular Polymerization. *Chem. Rev.*, 109: 5687-5754.
- [9] Wong GCL, Pollack L. 2010. Electrostatics of Strongly Charged Biological Polymers: Ion-mediated Interactions and Self-organization in Nucleic Acids and Proteins [J]. *Annu.Rev.Phys.Chem.*, 61:171-189.
- [10] Kornyshev A, Lee D, Leikin S. 2007. Wynveen, A. Structure and Interactions of Biological Helices [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 79: 943-996.
- [11] Javid N, Vogtt K, Roy S, et al. 2011. Supramolecular Structures of Enzyme Clusters [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:1395-1399.
- [12] Aida T, Meijer EW, Stupp SI. 2012. Functional supramolecular polymers [J]. *Science*, 335 (6070): 813-817.
- [13] 张希, 沈家骢. 2003. 超分子科学: 认识物质世界的新层面[J]. *科学通报*, 48(14): 1477-1478.
- [14] Wang C, Wang ZQ, Zhang X. 2012. Amphiphilic Building Blocks for Self-Assembly: From Amphiphiles to Supra-amphiphiles [J]. *Accounts of Chemical Research*, 45(4): 608-618.
- [15] Gazit E. 2007. Self-assembled peptide nanostructures: the design of molecular building blocks and their technological utilization [J]. *Chemical Society Reviews*, 36 (8): 1263-1269.

- [16] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, et al. 2009. Anisotropic ionic conductivities in lyotropic supramolecular liquid crystals [J]. *Chem. Commun.* (48): 7560-7562.
- [17] Glettner B, Liu F, Zeng XB, et al. 2008. Liquid-Crystal Engineering with Anchor-Shaped Molecules: Honeycombs with Hexagonal and Trigonal Symmetries Formed by Polyphilic Bent-Core Molecules [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47: 6080-6083.
- [18] van Gorp JJ, Vekemans Jef AJM, Meijer EW. 2002. C₃-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Triamides and Trisureas [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 124: 14759-14769.
- [19] Smulders MMJ, Schenning APHJ, Meijer EW. 2008. Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The "Sergeants-and-Soldiers" Principle of Chiral and Achiral C₃-Symmetrical Discotic Triamides [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 606-611.
- [20] Besenius P, van den Hout KP, Albers HMHG, et al. 2011. Controlled Supramolecular Oligomerization of C₃-Symmetrical Molecules in Water: The Impact of Hydrophobic Shielding [J]. *Chem. Eur. J.*, 17: 5193-5203.
- [21] Ghosh A, Haverick M, Stump K, et al. 2012. Fine-tuning the pH trigger of self-assembly [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (8): 3647-3650.
- [22] Bulent OJK, Karthikan R, Joel PS, et al. 2004. Salt-Triggered Peptide Folding and Consequent Self-Assembly into Hydrogels with Tunable Modulus [J]. *Macromolecules*, 37: 7331-7337.
- [23] Steed JW. 2011. Supramolecular gel chemistry: developments over the last decade. *Chem. Commun. (Camb)*, 47 (5): 1379-1383.
- [24] Gaggelli E, Kozlowski H, Valensin D. 2006: Copper Homeostasis and Neurodegenerative Disorders (Alzheimer's, Prion, and Parkinson's Diseases and Amyotrophic Lateral Sclerosis) [J]. *Chem. Rev.*, 106:1995-2044.
- [25] Sanders LK, Guaqueta C, Angelini TE, et al. 2005. Structure and Stability of Self-Assembled Actin-Lysozyme Complexes in Salty Water [J]. *Phys.Rev.Lett.*, 95:108302.
- [26] Pedersen CJ. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 7017-&.
- [27] Pedersen CJ. 1988. The Discovery of Crown Ethers [J]. *Science*, 241: 536-540.
- [28] Dietrich B, Lehn JM, Sauvage JP. 1973. Cryptates - Control over Bivalent/Monovalent Cation Selectivity [J]. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*: 15-16.
- [29] Lehn JM. 1993. Supramolecular Chemistry [J]. *Science*, 260: 1762-1763.
- [30] Cram DJ, Cram JM. 1974. Host-Guest Chemistry [J]. *Science*, 183: 803-809.
- [31] Howe RCT, Smalley AP, Guttenplan APM, et al. 2013. A Family of Simple Benzene

- 1,3,5-Tricarboxamide (BTA) Aromatic Carboxylic Acid Hydrogels [J]. *Chem. Commun.*, 49: 4268.
- [32] Tan YX, He YP, Zhang J. 2011. Pore Partition Effect on Gas Sorption Properties of An Anionic Metal-Organic Framework with Exposed Cu^{2+} Coordination Sites. *Chem. Commun. (Camb)*, 47 (38): 10647-10649.
- [33] Liu B, Bao YY, Wang H, et al. 2012. An efficient conjugated polymer sensor based on the aggregation-induced fluorescence quenching mechanism for the specific detection of palladium and platinum ions [J]. *J. Mater. Chem.*, 22: 3555–3561.
- [34] Park T, Todd EM, Nakashima S, et al. 2005. A Quadruply Hydrogen Bonded Heterocomplex Displaying High-Fidelity Recognition [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 18133-18142.
- [35] Blight BA, Camara-Campos A, Djurdjevic S, et al. 2009. AAA-DDD Triple Hydrogen Bond Complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(39): 14116-14122.
- [36] Beijer FH, Sijbesma RP, Kooijman H, et al. 1998. Strong Dimerization of Ureidopyrimidones via Quadruple Hydrogen Bonding [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (27): 6761–6769.
- [37] Feldman KE, Kade MJ, Meijer EW, et al. 2010. Phase Behavior of Complementary Multiply Hydrogen Bonded End-Functional Polymer Blends Macromolecules [J]. *Macromolecules*, 43: 5121-5127.
- [38] Lee CC, Grenier C, Meijer EW, et al. 2009. Preparation and characterization of helical self-assembled nanofibers [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 38: 671–683.
- [39] Pascal Jonkheijm et al. 2006. Probing the Solvent-Assisted Nucleation Pathway in Chemical self-assembly [J]. *Science*, 313: 80-83.
- [40] Li JJ, Huang ND, Wang DL, et al. 2013. Highly Ordered, Ultra Long Nanofibrils via the Hierarchical Self-assembly of Ionic Aromatic Oligoamides [J]. *Soft Matter*, 9: 4642-4647.
- [41] Bernet A, Albuquerque RQ, Behr M, et al. 2012. Formation of a supramolecular chromophore: a spectroscopic and theoretical study [J]. *Soft Matter*, 8: 66-69.
- [42] Liu YL, Yu Y, Gao J, et al. 2010. Water-Soluble Supramolecular Polymerization Driven by Multiple Host-Stabilized Charge-Transfer Interactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49(37): 6576–6579.
- [43] Shimizu T, Masuda M, Minamikawa H. 2005. Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules [J]. *Chem. Rev.*, 105: 1401-1443.
- [44] Wang DL, Huang YJ, Li JJ, et al. 2013. Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases Formed by C₃-Symmetric and Unsymmetric Rigid Molecules [J]. *Chem. Eur. J.*, 19: 685-690.
- [45] Adarsh NN, Dastidar P. 2012. Coordination polymers: what has been achieved in going from

- innocent 4,4'-bipyridine to bis-pyridyl ligands having a non-innocent backbone? [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 3039–3060.
- [46] Leong WL, Vittal JJ. 2011. One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, and Applications [J]. *Chem. Rev.*, 111: 688-764.
- [47] Li QW, et al. 2009. Docking in Metal-Organic Frameworks [J]. *Science*, 325: 855-858.
- [48] Knapton D, Burnworth M, Rowan SJ, et al. 2006. Fluorescent Organometallic Sensors for the Detection of Chemical-Warfare-Agent Mimics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45: 5825-5829.
- [49] McKenzie BM, Wojtecki RJ, Burke KA, et al. 2011. Metallo-Responsive Liquid Crystalline Monomers and Polymer [J]. *Chem. Mater.*, 23: 3525-3533.
- [50] Kumpfer JR, Jin J, Rowan, SJ. 2010. Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers [J]. *J. Mater. Chem.*, 20: 145-151.
- [51] Yan XZ, Wang F, Zheng B, et al. 2012. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 6042-6065.
- [52] Wang F, Zhang JQ, Ding X, et al. 2010. Metal Coordination Mediated Reversible Conversion between Linear and Cross-Linked Supramolecular Polymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 1090 -1094.
- [53] Huang F, Gibson HW, Bryant WS, et al. 2003. First Pseudorotaxane-Like [3]Complexes Based on Cryptands and Paraquat: Self-Assembly and Crystal Structures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 9367-9371.
- [54] Dash BP, Satapathy R, Gaillard ER, et al. 2010. Synthesis and Properties of Carborane-Appended C₃-Symmetrical Extended pi Systems [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 6578-6587.
- [55] Garcia F, Viruela PM, Matesanz E, et al. 2011. Cooperative Supramolecular Polymerization and Amplification of Chirality in C₃-Symmetrical OPE-Based Trisamides [J]. *Chem. Eur. J.*, 17: 7755-7759.
- [56] Goldmann D, Janietz D, Schmidt C, et al. 2000. Induction of lamellar mesomorphic structures in columnar-phase-forming 1,3,5-triazines through charge-transfer interactions with electron acceptors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39: 1851.
- [57] Cantekin S, de Greef TFA, Palmans ARA. 2012. Benzen-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 6125-6137.
- [58] Curtius T. 1915. *J. Prakt. Chem.*, 91: 39–100.
- [59] Rohm & Haas Co, US, 2774750, 1956.
- [60] Ried W, Koenigstein FJ, *Chem. Ber.*, 1959, 92, 2532–2542.
- [61] Bayer, DE, 2417763, 1975.

- [62] Roosma J, Mes T, Leclere P, et al. 2008. Supramolecular Materials from Benzene-1,3,5-tricarboxamide-Based Nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 1120–1121.
- [63] 李俊俊. 2012. 预聚芳酰胺的合成及自组装结构 [D]: [博士]. 合肥: 中国科学技术大学, 39-50.
- [64] Matsunaga Y, Miyajima N, Nakayasu Y, et al. 1988. Design of Novel Mesomorphic Compounds: N,N',N''-Trialkyl-1,3,5-benzenetricarboxamides [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61: 207–210.
- [65] Mohmeyer N, Behrendt N, Zhang X, et al. 2007. Additives to Improve the Electret Properties of Isotactic Polypropylene [J]. *Polymer*, 48: 1612-1619.
- [66] Kreger K, Wolfer P, Audorf H, et al. 2010. Stable Holographic Gratings with Small-Molecular Trisazobenzene Derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 132: 509-516.
- [67] Shikata T, Ogata D, Hanabusa K. 2004. Viscoelastic Behavior of Supramolecular Polymeric Systems Consisting of N,N',N''-Tris(3,7-dimethyloctyl)benzene-1,3,5-tricarboxamide and n-Alkanes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 108: 508-514.
- [68] Abraham F, Ganzleben S, Hanft D, et al. 2010. Synthesis and Structure–Efficiency Relations of 1,3,5-Benzenetrisamides as Nucleating Agents and Clarifiers for Isotactic Poly(propylene) [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 211:171-181.
- [69] Lin YY, Cheng XH, Yan Y, et al. 2012. Hydrotropic salt promotes anionic surfactant self-assembly into vesicles and ultralong fibers [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369: 238-244.
- [70] Lo Nostro P, Ninham BW. 2012. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology [J]. *Chem. Rev.*, 112: 2286-2322.
- [71] Xia YN, et al. 2003. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications [J]. *Advanced Materials*, 15(5): 353-389.
- [72] Scheibel T, et al. 2005. Protein fibers as performance proteins: new technologies and applications [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 16(4): 427-433.
- [73] Castelletto V, Cenker C, Olsson U. 2010. Influence of Salt on the Self-Assembly of Two Model Amyloid Heptapeptides [J]. *J. Phys. Chem. B*, 114: 8002-8008.
- [74] Hoyer W, et al. 2002. Dependence of alpha-synuclein aggregate morphology on solution conditions [J]. *Journal of Molecular Biology*, 322(2): 383-393.
- [75] Cui HG, et al. 2010. Spontaneous and X-ray-Triggered Crystallization at Long Range in Self-Assembling Filament Networks [J]. *Science*, 327(5965): 555-559.
- [76] Ha BY, Liu AJ. 1997. Counterion-Mediated Attraction between Two Like-Charged Rods [J]. *Phys.Rev.Lett.*, 79: 1289-1292.

-
- [77] Jensen NG, Mashl RJ, Bruinsma RF, et al. 1997. Counterion-Induced Attraction between Rigid Polyelectrolytes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 2477-2480.
- [78] Butler JC, Angelini T, Tang JX, et al. 2003. Ion Multivalence and Like-Charge Polyelectrolyte Attraction [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2): 028301-028304.
- [79] Harreis HM, Kornyshev AA, Likos CN, et al. Phase Behavior of Columnar DNA Assemblies [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 89: 018303.
- [80] Bernet A, Albuquerque RQ, Marina B, et al. 2012. Formation of a supramolecular chromophore: a spectroscopic and theoretical Study [J]. *Soft Matter*, 8: 66-69.
- [81] Dou HJ, Jiang M, Peng HS, et al. 2003. pH-Dependent Self-Assembly: Micellization and Micelle-Hollow-Sphere Transition of Cellulose- Based Copolymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42: 1516-1519.
- [82] Aggeli A, Bell M, Carrick LM, et al. 2003. pH as a Trigger of Peptide α -Sheet Self-Assembly and Reversible Switching between Nematic and Isotropic Phases [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 9619-9628.

第 2 章 离子调控对称芳香低聚物水相自组装

2.1 前言

研究自组装结构控制因素, 如离子强度, 不仅对 DNA 和蛋白质的聚集行为研究具有重要意义^[1-3], 也对有效设计超分子自组装体系具有指导作用^[4-7]。目前面临地挑战是如何通过离子强度调控作用机制来深入研究胶体的丰富相形为。例如, 通过改变离子浓度来调节德拜屏蔽常数, 从而改变斥力作用范围^[8]; 另一个例子就是, 带同种电荷的棒因反离子凝结而形成“like-charge” attraction, 其随作用距离减少而增大, 同时与反离子价态、大小、浓度等相关^[9-11]。这种吸引力的产生将影响自组装的结构。例如文献中从理论上分析, 当部分多价离子凝结在 DNA 螺旋沟时, 产生吸引力, 从而可自组装成四方相结构; 但当其他多价离子凝结在 DNA 磷酸糖类骨架上, 则只有斥力作用, 其只能组装成六方相^[12]。除此之外, Gerard 他们通过分子动力学模拟计算聚集束和水相中离子浓度, 得出因离子分区而产生的渗透压, 将影响自组装结构的稳定性^[13]。尽管有这些发现, 之前的研究主要集中在一些离子诱导聚电解质 (如棒状聚合物和生物大分子纤丝) 作用力的变化^[14-17]; 而盐调控 1D 纳米体系 (如柱状聚电解质和超分子) 自组装结构研究比较少, 同时机制也不清楚, 可能是由于缺少实验模型体系。

已有的研究充分说明了离子对超分子自组装结构及其长程有序更高级结构的影响是多面的, 复杂的, 往往还依赖自组装体自身的性质和结构。但目前对离子和超分子自组装体系相互作用的理解特别是微观机制的理解还不够系统深入; 而且绝大多数研究是针对蛋白质和多肽等天然聚酰胺, 而在合成预聚酰胺自组装体系中离子效应的研究尚未展开。与具有复杂多级结构的天然聚酰胺相比, 人工合成的化学结构简单可控的预聚物在水溶液中具有相同的自组装结构与功能, 又能克服前者的一些缺点比如提取或人工合成的高成本、在自然条件下容易降解、难以进行精确的结构和功能微调。由于以上优势, 合成预聚酰胺在水溶液中的一维超分子自组装行为吸引了非常多的注意^[18-20], 但离子对这一体系的影响则很少见到报道。因此及时开展离子对合成预聚酰胺自组装体的影响不仅能有助于系统深入的研究自组装的离子效应, 而且具有实际应用价值。我们之前报道过, 由离子芳香低聚物 (BTA 型分子, 记作 $P_7(\text{COONa})_3$) 可在水中自组装形成纳米管, 并以四方相有序排列^[21]。这些有序排列的超分子纳米管将为我们提供有效模型体系, 去研究离子强度对 1D 纳米结构的排列和稳定性的影响, 深入理解离子影响超分子自组装行为的普通规律。

本章中,我们基于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子自组装形成纳米管,通过 SAXS 和 TEM 研究不同的盐(阴离子效应: NaCl 、 NaBr 、 NaNO_3 ; 阳离子效应: NaCl 、 KCl 、 CsCl)对纳米管排列和纳米管形貌的影响。研究表明, NaCl 、 NaBr 、 NaNO_3 都能诱导 $P_7(\text{COONa})_3$ 自组装结构发生以下结构转变:四方相转变成六方相,再转变成片层,最后变成无序结构。此外,随盐浓度增加,纳米管变短且变形,最后破裂形成纳米纤维网络。而 KCl 、 CsCl 在低浓度作用下,可诱导四方相变成六方相,而在中、高浓度下诱导较为复杂的混合结构出现。

2.2 实验部分

2.2.1 样品制备

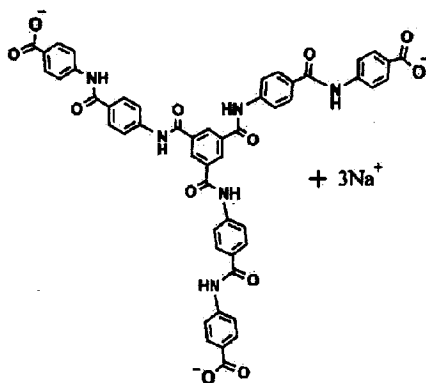


图 2.1 $P_7(\text{COONa})_3$ 化学结构式^[21]。

将 $P_7(\text{COONa})_3$ (化学结构式如图 2.1 所示,合成过程见参考文献[21]) 白色粉末完全溶在水中,配制成 1.875 wt% 的水溶液。取 0.8mL 1.875 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液加入 0.2mL 不同摩尔比的盐水溶液 (NaCl 、 NaBr 、 NaNO_3 、 KCl 、 CsCl), 超声 1min 充分溶解,室温陈化 1 个月后测试。本论文中所提到的摩尔比都是盐与 $P_7(\text{COONa})_3$ 的摩尔比。

2.2.2 测试方法

偏光显微镜 (POM): 奥林巴斯 (Olympus) BX-51-P 显微系统,用于观察样品的微米尺度形貌。偏光照片的拍摄选用了偏振附件 U-CPA*, 及全波长补偿片 (波长为 530nm)。

同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS): SR-SAXS 测试在上海光源的 BL16B1

线站开展, 采用电荷耦合探测器 Mar165 CCD, 其像素点为 2048×2048 , 像素点间距为 $80 \mu\text{m}$, 同步辐射 X 射线波长为 0.124 nm 。为了获得更高分辨率和更宽 q 值范围的散射图样, 实验中将样品至探测器的距离分别设为 5235 mm 和 2125 mm 。所得小角二维散射图样使用欧洲同步辐射装置的 X 射线处理软件 Fit2D 进行积分等处理, 得到散射强度 (I) 随散射矢量 (q) 变化的一维散射曲线, 散射矢量 $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, 其中 2θ 为出射光的散射角, λ 为 X 射线波长。

透射电子显微镜 (TEM): 场发射透射电子显微镜 JEM-2100F (JEOL, 日本电子株式会社), 加速电压为 200 kV 。在测试之前, 样品用中性磷钨酸染色五分钟, 并于冷冻干燥器 (FD-1B-50, 上海比朗仪器有限公司) 中冷冻干燥除去水分, 以防止样品快速干燥过程中成膜。

流变测试: 超分子水凝胶的流变行为测试, 采用 TAAR-G2 流变仪于 20°C 进行, 其圆锥平板直径为 40 mm , 锥角为 1° 。为保证凝胶样品的频率扫描测试, 在其线性粘弹区域, 先对水凝胶样品进行动态应力扫描, 固定角频率为 6.283 rad/s , 扫描区间为 $10^{-3} \sim 100 \text{ Pa}$ 。水凝胶样品再进行动态频率扫描, 固定压力为 0.4 Pa , 扫描区间是 $0.05 \sim 100 \text{ rad/s}$ 。

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): 场发射电子显微镜 Sirion200 (FEI, 美国), 加速电压为 5 kV 。为获得水凝胶样品的截面, 先将样品滴到洁净的硅片上, 立刻用液氮冻住, 然后放入冷冻干燥机中冷冻干燥除去水分 (FD-1B-50, 上海比朗仪器有限公司)。实验前干燥样品需镀金预处理。

2.3 NaCl 调控芳香低聚物 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装

2.3.1 NaCl 调控样品表现和微观形貌

如图 2.2, $1.5 \text{ wt}\%$ $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ /水体系加入不同摩尔比 NaCl, 陈化一个月后的实物照片和偏光照片各异。NaCl/ $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 在较低摩尔比时, 样品宏观上表现为白色悬浮液, 与纯 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 水溶液类似, 其对应于分子自组装形成的微米级纤维在水中沉析出来, 呈现出胶体状态; 在中等摩尔比时 ($0.75:1 \sim 25:1$), 样品逐渐变成半透明状且粘度增加 (由 $25:1$ 样品倒置实验可知, 其流动性变差); 在较高摩尔比 (大于 $30:1$) 时, 通过试管倒置实验和流变性能测试 (图 2.3), 可知样品形成超分子水凝胶, 同时随 NaCl 浓度增加, 逐渐由半透明状变为白色不透明状。上述随 NaCl 浓度增加, $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ /水体系表现行为差异很大, $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子在水中形成的微观形貌如何变化才能对应其表现行为的变化呢?

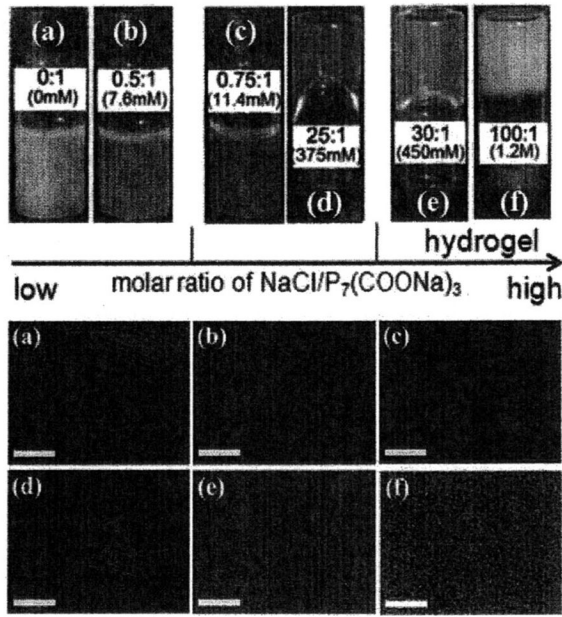


图 2.2 1.5 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ /水体系加入不同摩尔比 NaCl , 陈化一个月后的实物照片。不同摩尔比 $\text{NaCl}/P_7(\text{COONa})_3$ 体系陈化 1 个月的偏光显微镜照片(附加全波长补偿片)。

通过偏光显微镜, 可以观察到, 0.5:1 样品显现为微米级纤维, 类似于纯 $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液 (0:1 样品) 微观形貌, 但其纤维纵向尺度明显低于 0:1 样品。而纤维变短的现象在 0.75:1 和 25:1 样品中表现更为明显, 也就是说 NaCl 的加入, 改变纤维成核和生长速率, 从而导致纤维变短且变多。当纤维纵向尺度低于某个临界值时, 将溶于水溶液中, 正如 Hofmeister 效应中观察到蛋白质的“salt-in”现象^[22], 从而使得样品变成半透明状态。同时纤维间物理缠绕, 使得体系的粘度逐渐增大, 在 30:1 时形成水凝胶。同样是水凝胶的样品, 其微观形貌 (图 2.2 e, f) 各异, 意味着随盐浓度增加, 水凝胶的结构也会发生相应变化。

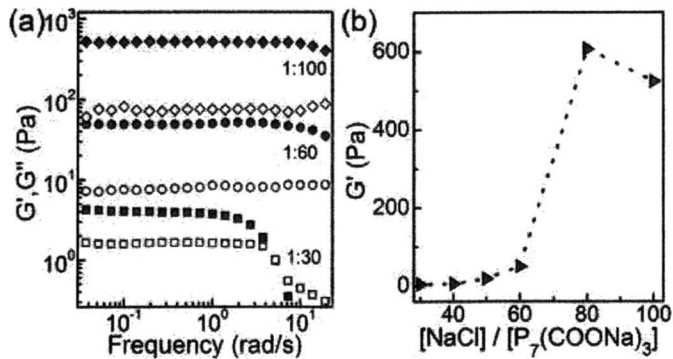


图 2.3 (a) 不同 $\text{NaCl}/P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比样品 (30:1、60:1、100:1) 的弹性模量 G' (实心点) 和损失模量 G'' (空心点), 随剪切频率变化; (b) 弹性模量 G' 随 $\text{NaCl}/P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比变化。

为保证凝胶样品的动态频率扫描测试在其线性粘弹区域,先对水凝胶样品进行动态应力扫描,固定角频率为 6.283 rad/s ,扫描区间为 $10^{-3} \sim 100 \text{ Pa}$,选定其在线性粘弹区域对应的压力为 0.4 Pa 。水凝胶样品再进行动态频率扫描,固定压力为 0.4 Pa ,扫描区间是 $0.05 \sim 100 \text{ rad/s}$ 。水凝胶的粘弹性行为通过频率扫描流变实验表征。图 2.3 (a),随扫描频率增加,弹性模量 G' 和损失模量 G'' 基本保持不变,且在整个频率扫描范围内,弹性模量 G' 都大于损失模量 G'' ,揭示了水凝胶有类似于固体的性质^[25]。其次,随 NaCl 摩尔比增加,水凝胶的弹性模量 G' 增加,说明 NaCl 加入有利于超分子网络交联;当摩尔比大于 60:1 时,弹性模量快速增加,暗示着随 NaCl 浓度增加,凝胶结构发生变化。

2.3.2 NaCl 诱导周期性结构变化

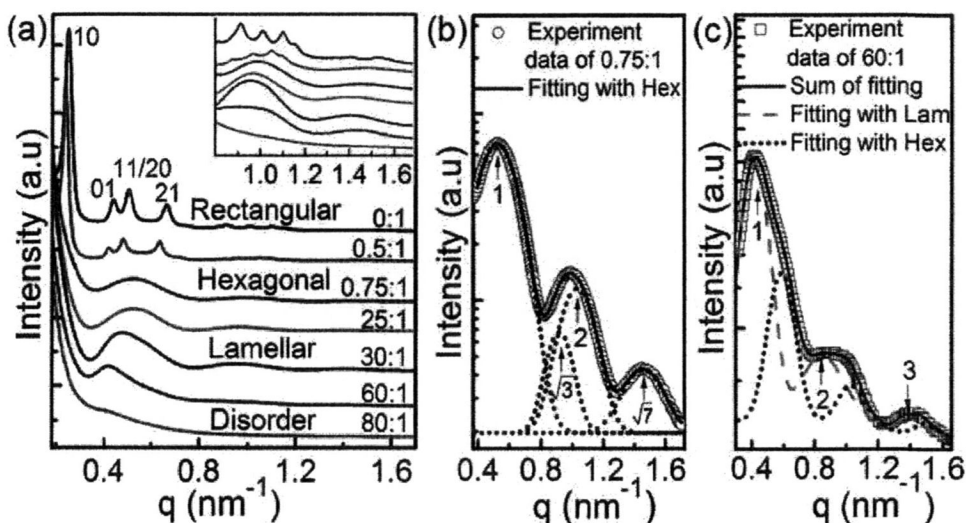


图 2.4 (a) 不同摩尔比 NaCl/P₇(COONa)₃ 体系的一维散射曲线,样品到探测器的距离为 2125 mm 。(b) 用四个高斯峰拟合 $0.75:1$ 样品的散射曲线,得到 q 值比为 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$,符合六方相特征;(c) 用两种结构去拟合 $60:1$ 样品的散射曲线,一种结构类似于 $0.75:1$ 样品(点线),另一种结构(虚线)中三个高斯峰峰位比值为 $1:2:3$,恰好符合片层结构特征。

为了确定随 NaCl 加入, P₇(COONa)₃ 自组装周期性结构变化,我们采用了小角 X 射线对其进行分析。图 2.4(a) 是不同摩尔比 NaCl/P₇(COONa)₃ 体系的一维散射曲线,当 NaCl/P₇(COONa)₃ 摩尔比为 $0.5:1$ 时(即 NaCl 浓度为 7.6 mM),由 SAXS 数据及先前文章可知,其自组装结构仍是四方相;但相较于 $0:1$ 样品,其散射峰位向低 q 值移动,即四方相晶格膨胀。在 $0.75:1$ (11.4 mM) 时,四方相散射峰消失,出现三个较宽的散射峰,且可在一个很宽的 NaCl 浓度范围内存在。图 2.4(b) 表明可用四个高斯峰去很好地拟合 $0.75:1$ 散射曲线,同时得到的高斯峰

峰位 q 值比为 0.523:0.918:1.001:1.453, 接近于 $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$, 符合六方相特征。随 NaCl 加入 (图 2.4(a)), 30:1 (0.45 M) 样品的第一个散射峰变窄, 在 60:1 (0.9 M) 时表现更为明显。如图 2.4(c), 60:1 实验数据可用两种结构很好地拟合, 一种结构是类似于 0.75:1 时的六方相结构 (点线); 而如虚线所表示的三个高斯峰峰位比为 1:2:3, 为片层相结构, 可进一步用 SEM 数据 (图 2.5) 证实, 60:1 样品断面为多层形貌。然而, 当 NaCl/P₇(COONa)₃ 摩尔比为 80:1 (1.2 M) 时, 所有散射峰都消失 (图 2.4(a))。以上不同摩尔比体系的 1D SAXS 散射曲线表明, 随 NaCl 离子强度增加, P₇(COONa)₃ 自组装结构由四方相转变成六方相, 再演化成六方相和片层的共存相, 最终变成无序结构。如何由六方相演变为六方相和片层的混合结构及高斯拟合的详细过程将在下段中具体说明。

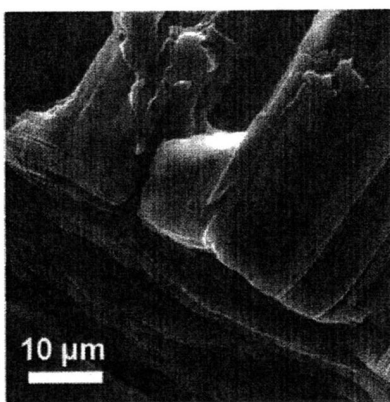


图 2.5 NaCl/P₇(COONa)₃ 摩尔比为 60:1 样品断面的 FESEM 图片。

众所周知, NaCl 渗透压浓度为 150 mM, 恰好对应本文中 NaCl/P₇(COONa)₃ 摩尔比为 10:1, 这对生物体系或者医药应用领域是有趣的发现。如图 2.6, 给出 NaCl/P₇(COONa)₃ 摩尔比为 1:1~60:1 范围内高分辨 SAXS 1D 散射曲线, 这将有助于我们详细分析六方相到片层相的转变过程。如图 2.6(a), 随 NaCl 浓度增加, 对应于六方相 (10) 面的散射峰峰位先增加, 当 NaCl/P₇(COONa)₃ 摩尔比大于 10:1 (150 mM) 时, 此峰分裂为两个峰, 其中主要成分的散射峰峰位为 0.55 nm^{-1} (标记为 Hex_1), 另一较弱散射峰峰位为 0.50 nm^{-1} (标记 Lam_1)。继续加入 NaCl, 峰 Hex_1 逐渐变弱, 当 60:1 时变得很弱, 如点线箭头所示; 相反, 较弱的峰 Lam_1 峰位向低 q 方向移动, 而强度逐渐增加, 可见在 30:1 时占主导地位, 而在 60:1 时占绝对优势, 如虚线箭头所示。两者完全相反的变化趋势, 表明随 NaCl 浓度增加, P₇(COONa)₃ 自组装出现两种不同的结构, 同时也证实图 2.4(c) 中用两种结构拟合的合理性。

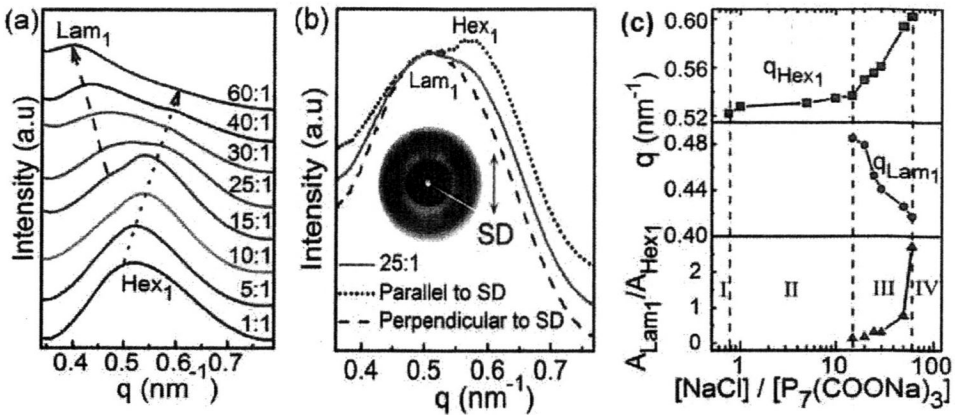


图 2.6 (a) NaCl/P7(COONa)₃ 摩尔比为 1:1~60:1 范围内的高分辨 1D SAXS 散射曲线，图中 Lam₁ 代表片层第一个散射峰，Hex₁ 代表六方相第一个散射峰；(b) 分别对 25:1 样品 2D 散射花样平行于和垂直于剪切方向积分得到不同的散射曲线；(c) 对图 2.3(a) 中 2m SAXS 实验数据用高斯拟合得到六方相峰位 (上图)，片层峰位 (中图)，片层与六方相峰位面积之比 (下图)。NaCl- P7(COONa)₃ (I-IV 区域) 相图总结如文中所描述。

为定量分析六方相和片层结构，随 NaCl/P7(COONa)₃ 摩尔比增加的关系，我们将借助高分辨率 SAXS 实验数据，来拟样品到探测器为 2m 的 SAXS 实验数据。以 25:1 高分辨率 SAXS 数据为例 (图 2.6(b))，其样品到探测器距离为 5m。分别沿平行于和垂直于剪切方向积分 2D 散射图，得到两条峰位不同的散射曲线，峰值分别为 0.50 和 0.52 nm⁻¹，以此作为片层和六方相参考值去拟合图 2.4(a) SAXS 实验数据。每种结构可用三个高斯峰拟合，拟合结果与实验数据能很好地吻合，其拟合结果参数如六方相和片层结构第一个峰峰位 (q_{Hex1} 和 q_{Lam1}) 及其峰面积比，标绘在图 2.6(c)。随 NaCl 加入， q_{Hex1} 增加，即 $d_{Hex1}=2\pi/q_{Hex1}$ ，六方相被压缩；而 q_{Lam1} 减小，即片层结构不断膨胀。 A_{Lam1}/A_{Hex1} 随 NaCl 浓度增加而增大，说明随 NaCl 加入，六方相结构逐渐过渡到片层结构，最后片层占主导地位。此时，我们可以给出 NaCl- P7(COONa)₃ 相图：I-四方相膨胀 (0:1-0.5:1)；II-六方相密堆 (0.75:1-10:1)；III-六方相密堆和片层膨胀的混合相 (15:1-60:1)；IV-无序凝胶 (大于 60:1)。

2.3.3 NaCl 调控纳米管形貌

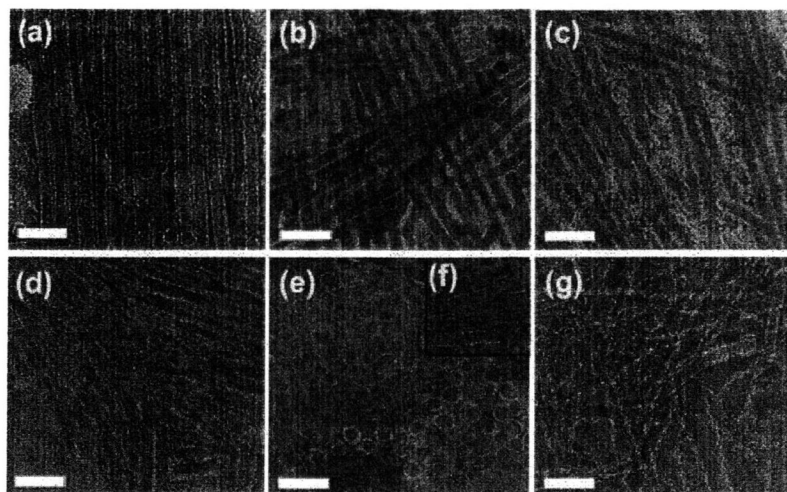


图 2.7 不同 NaCl/ $P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比样品的 TEM 照片, (a) 0:1, (b) 0.75:1, (c) 10:1, (d) 25:1, (e) (f) 60:1, (g) 80:1。标尺代表 50nm。测试前使用样品均用中性磷酸钨染色 5min。

透射电子显微镜进一步证实了实空间中样品形貌随 NaCl 浓度增加而改变情况。在进行测试之前,所有样品均需用 2 wt% 中性磷酸钨染色 5min,从而增加有机样品的衬度。如图 2.7(a),没有加入 NaCl 时, $P_7(\text{COONa})_3$ 自组装形成有序平行排列的纳米管,其中纳米管直径约 13.3nm,长约上百纳米。当加入 0.75:1 摩尔比 NaCl (图 2.7(b)) 时,纳米管平行排列有序度降低;当 10:1 (图 2.7(c)) 时,平行排列的纳米管数更进一步变少,而无其他显著变化;当摩尔比达到 25:1 时 (图 2.7(d)),可清晰地观察到纳米管变短,且纳米管变短趋势一直保持,在 60:1 样品 (图 2.7(e)) 表现更为明显,基本为紧密排列的纳米管截面,只有少数平行排列的较短纳米管保存。纳米管变短过程,可解释为 NaCl 的加入改变成核与生长速率^[23]。当摩尔比为 80:1 时,纳米管破裂形成 3-6nm 左右相互缠结的纳米纤维结构,恰好对应于凝胶弹性模量快速增加 (图 2.3 (b))。

同时,NaCl 加入使得纳米管变形^[24],如图 2.7 所示,统计 TEM 实验中纳米管直径。当无 NaCl 时,纳米管直径集中分布在 13.3nm;而随着 NaCl 加入,纳米管直径分布变宽,主要是分布在 13.3nm 两侧,尤其是在 NaCl/ $P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比为 60:1 时表现较为明显。统计柱间距和纳米管直径结果如表 1 所示,随 NaCl 摩尔比增加,六方相柱间距减小,而片层柱间距增加。同时在较低摩尔比 NaCl 时,纳米管直径基本保持不变;当摩尔比为 25:1 时,纳米管直径分布为 14.34、12.03nm,前者与 SAXS 中片层周期结构相近,后者与 SAXS 中六方相周期结构

接近；增加 NaCl 摩尔比为 60:1 时，纳米管两维度直径为 14.5nm、11.8nm，前者与 SAXS 中片层周期 $d=14.74\text{nm}$ 相近，后者与 SAXS 中六方相周期 $d=12.36\text{nm}$ 接近。我们认为 NaCl 加入不仅改变纳米管长度，还改变纳米管形状，使纳米管截面由圆形变成椭圆形，使其一个维度膨胀，对应片层结构；另一维度被挤压，对应六方相结构。

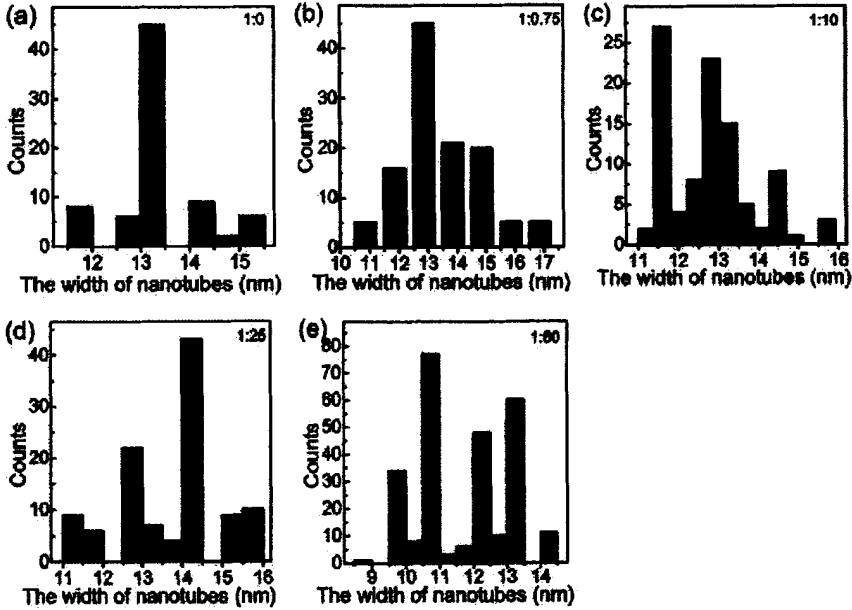


图 2.8 统计 TEM 实验中纳米管直径随 NaCl 摩尔比变化。

表 2.1 柱间距 $d=2\pi/q$ 与纳米管直径对比表

| 图 2.4 (a) SAXS 数据计算得到的柱间距 (nm) | | | | |
|--------------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 四方相 | 六方相 | | 六方相/片层 | 片层/六方相 |
| 1:0 (摩尔比) | 0.75:1 | 10:1 | 25:1 | 60:1 |
| 25.22 | 13.86 | 13.56 | 13.03 (六方相) | 12.36 (六方相) |
| 14.34 | | | 13.89 (片层) | 14.74 (片层) |
| TEM 统计得到的纳米管直径 (nm) | | | | |
| 13.3 | 13.3 ± 0.2 | 14.08/12.49 | 14.34/12.03 | 14.5/11.8 |

2.3.4 讨论

以上通过改变离子强度观察到有序-无序转变序列，如图 2.9 所示。这对胶体体系来说非常独特，此现象可能起源于离子对以下作用力的影响，如短程吸引力、长程斥力、由离子分区效应引起的渗透压作用。之前有文章从理论角度分析过，

吸引力对自组装形成四方相必不可少^[12]。在较低摩尔比 NaCl 作用下, 四方相晶格膨胀 (图 2.4(a)), 纳米管间距增加, 由公式计算可知吸引力随纳米管间距增加而减小, 意味着吸引力减弱。一种可能解释为 NaCl 加入, 有效地抑制 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子端基羧酸钠的水解, 导致纳米管带电量减少, 已有文章从理论角度分析过, 吸引力与线电荷密度呈正比^[26], 故纳米管间吸引力减少, 从而导致四方相晶格膨胀; 同时, 晶格膨胀将使吸引力减少, 因为吸引力普遍被认为是种短程相互作用, 随带电棒距离增加而快速减小^[10]。当摩尔比为 0.75:1 时, 吸引力的减少将导致四方相瓦解, 而斥力占主导地位, 使得纳米管重新以六方相构象排列。从图 2.4(a)中可知峰宽增加, 意味着此转变过程伴随着相畴尺寸或者相关长度减小, 此时纳米管可能聚集形成平衡簇结构^[27,28]。此现象起源于吸引力减少, 而吸引力是聚集成束的驱动力, 故聚集体相畴减小。^[29]

当摩尔比大于 0.75:1 时, 即 NaCl 浓度大于 11.4 mM, 纳米管间静电斥力逐渐被加入的 NaCl 盐屏蔽, 加上聚集体和水相中离子分区引起的渗透压作用力^[13], 导致六方相结构密堆积。这两种作用机制可能在很宽的浓度范围内同时存在, 但在不同 NaCl 浓度范围内占主导地位。图 2.6(c), 六方相第一个峰值 q_{Hex1} , 在低于 10:1 (NaCl 浓度为 150 mM) 时, 缓慢地增加; 但大于 15:1 时, 快速增加。总之, 随 NaCl 增加, 六方相结构先被缓慢压缩, 当 NaCl 增加到一定程度时, 六方相被压缩速率增快。此现象是否告诉我们在 150mM NaCl 浓度时, 六方相被压缩的作用机制改变了呢?

文献中^[30], 斥力大小, Π_{rep} , 可用六方相柱间距, a , 表达, 如式 2.1, 其中 λ_{rep} 是斥力的衰减常数, R 是指前因子, a 是六方相中纳米管柱间距。斥力与渗透压平衡保持六方相稳定, 同时渗透压, Π , 与盐浓度, c , 成正比, 故而盐浓度 c 与斥力成正比, 如式 2.2。整理可得六方相柱间距, a , 与盐浓度 c 关系如式 2.3。

$$\Pi_{rep} = R e^{-a/\lambda_{rep}} \quad (2-1)$$

$$c \sim R e^{-a/\lambda_{rep}} \quad (2-2)$$

$$a \sim -\lambda_{rep} \ln c + B \quad (2-3)$$

将六方相柱间距 a 与盐浓度 c 作图, 可得图 2.9, 进一步解释 NaCl 渗透浓度前后控制六方相相行为的机制变化。如图 2.9, 在渗透浓度 (10:1) 前后, 六方相柱间距可与 NaCl 摩尔比可用线性关系拟合。当 NaCl/ $P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比大于 15:1 时, 斥力衰减常数为 7.12 Å, 而当小于 10:1 时, 斥力衰减常数为 0.64 Å 则小一个量级。说明在 10:1 之后, 斥力随摩尔比增加衰减很快。此外, 随 NaCl 浓度增加, 德拜屏蔽常数 λ_D 减小, 即斥力的有效作用距离变短。同时, 当 NaCl/

$P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比大于 10:1 时, 德拜屏蔽常数 $\lambda_D = 7.95 \text{ \AA}$, 根据表 1 统计结果, 可知纳米管柱间距 13.51 nm, 纳米管直径为 12.49 nm, 即纳米管表面距离为 1 nm, 大于德拜屏蔽常数, 则此时斥力基本被屏蔽, 随之因离子分区产生的渗透压成为主要的作用力, 调控接下来六方相密堆行为。

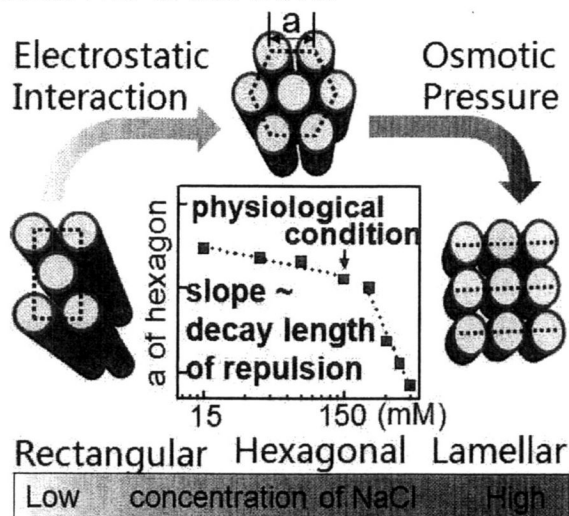


图 2.9 随 NaCl 浓度增加, 结构转变及作用力变化示意图。其中, 六方相柱间距 a 与 NaCl 浓度作图, 150mM 前后可各用直线拟合, 直线斜率代表斥力的衰减常数。

当摩尔比大于 10:1 时, 渗透压成为主要驱动力, 此时片层结构出现, 并伴随纳米管变形。在渗透压作用下, 纳米管被挤压变形, 截面变成椭圆形, 即一个维度变大, 对应片层结构膨胀; 另一个维度变小, 对应六方相密堆。有趣的是, 以上作用机制转变的摩尔比为 10:1, 即 NaCl 浓度为 150 mM, 接近生物体中生理盐水浓度, 此后由渗透压控制的行为, 与活体中生理盐水主要由 Na、K 控制渗透压, 调节细胞内外离子交换, 参与整个生命过程相仿, 具有生物应用背景。而此时纳米管以稳定的六方相排列, 可潜在应用于药物载体、模板体系中。^[31-34]

2.4 阴离子效应 (NaBr 、 NaNO_3)

从 1D SAXS 曲线上来看, NaBr 、 NaNO_3 同样能诱导 $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液自组装结构, 发生以下有序-无序转变。图 2.10 (a) 可知, 当 $\text{NaBr}/P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比为 0.5:1, 四方相结构保持, 但其峰位向低 q 值移动, 即四方相结构发生膨胀; 随 $\text{NaBr}/P_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比增加为 1:1 时, 其代表四方相的散射峰消失, 而出现三个较宽的散射峰, 类似于 NaCl 诱导出现的六方相结构。继续加入 NaBr, 当摩尔比为 60:1 时, 出现另一个较尖锐的峰, 类似于 NaCl 诱导出现的片层结构; 继续加入 NaBr 摩尔比至 100:1 时, 有序结构消失。同时, NaNO_3 体系的 SAXS

散射曲线出现类似的规律，我们将分别用高斯拟合 (a) (c) 图中六方相与片层相结构对应的 SAXS 散射曲线，两种结构的散射峰峰位 q 值的量化数据如图 2.10 (b) (d) 所示。随 NaBr 浓度增加，六方相峰位向高 q 方向移动，当摩尔比为 15:1 时，片层相出现，随 NaBr 浓度增加，逐渐向低 q 方向移动。同时， NaNO_3 也呈现类似的规律。值得一提的是，片层相出现的摩尔比都是大于 10:1，此时盐浓度恰好对应于生物体系中渗透浓度 (150 mM)，此时渗透压成为主要驱动力，与活体中生理盐水主要由 Na、K 控制渗透压，调节细胞内外离子交换，参与整个生命过程相仿。

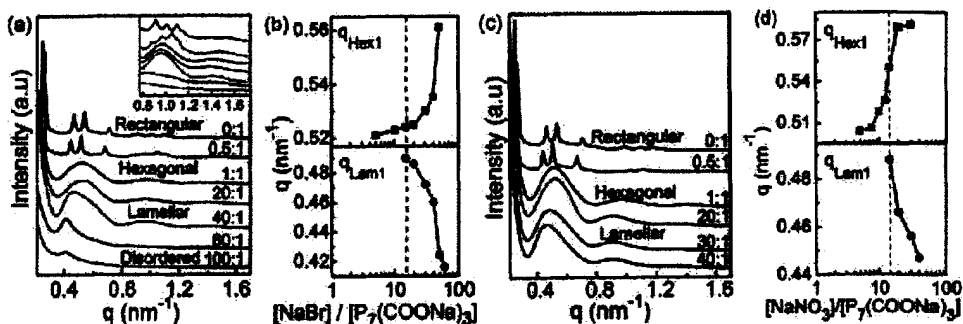


图 2.10 (a) (c) 不同摩尔比 NaBr、 $\text{NaNO}_3/\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 体系的 SAXS 一维曲线；(b) (d) 高斯峰拟合得到的六方相、片层峰位 q 随 NaBr、 $\text{NaNO}_3/\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 摩尔比变化图。

随 NaBr、 NaNO_3 加入， Na^+ 将抑制 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 分子端基羧基的电离，促使自组装形成的纳米管线电荷密度减小，导致纳米管间吸引力的减弱，发生四方晶格膨胀；当斥力为主导作用时，四方相转变成六方相，随后加入的盐将屏蔽静电斥力作用，导致六方相密堆积过程；当大于渗透浓度时，片层相出现，此后随盐浓度增加，发生六方相密堆和片层膨胀的混合过程；最后有序结构消失。与 NaCl 诱导 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装结构转变过程一致，其中四方相到六方相转变对应摩尔比都是 1:1 左右，而在大于 10:1 时片层结构出现，这些实验现象揭示了无明显的阴离子效应。非常有趣的是，片层结构的出现都是在渗透浓度 (150 mM) 点，而此时控制机制主要是渗透压的作用。这预示着我们的体系可作用模板体系来研究离子调控聚电解质体系的丰富相行为，并揭示了离子调控机制，具有重要的生物基础研究意义及应用背景。

2.5 阳离子效应——KCl、CsCl

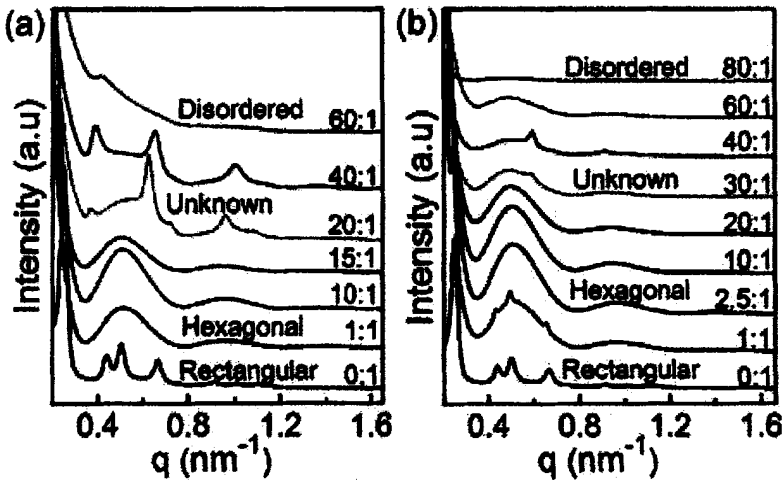


图 2.11 (a) 不同摩尔比 KCl/ $P_7(\text{COONa})_3$ 体系的 SAXS 一维曲线; (b) 不同摩尔比 CsCl/ $P_7(\text{COONa})_3$ 体系的 SAXS 一维曲线。样品到探测器的距离为 2125mm, 以便测到较大 q 值范围。

既然不同的一价阴离子盐对 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装的影响一致, 没有表现出明显阴离子效应。那么不同一价阳离子盐对 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装结构是否有影响呢? 我们配置了不同摩尔比的另外两种碱金属盐的 1.5 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ 溶液。通过 SAXS 数据可知, KCl、CsCl 加入都会诱导 $P_7(\text{COONa})_3$ 形成的四方相转变成六方相结构, 但 CsCl 需要大于 1:1 摩尔比浓度才能诱导四方结构的瓦解。当六方相结构出现后, 随一价阳离子盐浓度增加, 代表六方相的第一个散射峰峰位基本无变化, 也就是说 KCl、CsCl 离子强度增加不影响六方相结构排列。当 KCl 摩尔比增加为 20:1 时, 在六方相散射峰基础上出现很多较尖锐的散射峰, 目前没办法将峰位做有效的归属, 无法判断此时出现的复杂结构; 当 CsCl 摩尔比增加为 30:1 时, 同样观察到多个散射峰, 但峰强度相对较弱。继续加入 KCl、CsCl, 此时的六方相散射峰消失, 较窄的散射峰强度增加, 说明六方相已转变成某种复杂的结构。随盐浓度增加, 最终仍然会变成无序结构。此实验中观察到明显的阳离子效应——KCl、CsCl, 我们目前没办法解释为何会出现阳离子效应及出现的复杂结构是何种结构, 有待进一步考察。

2.6 本章小结

NaCl 离子强度可调控 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装出现以下有序-无序转变序列: 随离子强度增加, 四方晶格膨胀后瓦解, 转变成六方相结构并逐渐被压缩; 当

NaCl 浓度增加至渗透浓度 (150 mM) 时, 片层和六方相的混合结构出现, 且呈现出片层膨胀和六方相密堆积两种不同结构变化规律; 最后有序结构消失。同时, NaCl 的加入还影响纳米管的形状, 纳米管随盐浓度增加而逐渐变短, 可能与 NaCl 改变纳米管的成核与生长速率有关; 同时, 在 NaCl 作用下, 纳米管还会发生变形, 表现在 TEM 中即观察到纳米管管截面的一个维度变小、另一维度变大, 即由圆形变成椭圆形截面。在渗透浓度 (150 mM) 之前, $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装的行为变化, 主要是由离子对静电作用影响引起的, 即吸引力减小和斥力减小; 在渗透浓度之后的 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装行为变化, 归属于离子分区引起的渗透压作用的影响。从 SAXS 实验数据中看, 没有观察到明显的阴离子效应, NaBr 和 $\text{NaNO}_3/P_7(\text{COONa})_3$ 样品都有类似的自组装行为变化规律; 但观察到明显的阳离子效应, KCl 和 CsCl 诱导 $P_7(\text{COONa})_3$ 出现六方相后行为变化规律与 NaCl 截然不同。

参考文献

- [1] Wong GCL, Pollack L. 2010. Electrostatics of Strongly Charged Biological Polymers: Ion-mediated Interactions and Self-organization in Nucleic Acids and Proteins [J]. *Annu.Rev.Phys.Chem.*, 61:171-189.
- [2] Kornyshev A, Lee D, Leikin S, et al. 2007. Structure and Interactions of Biological Helices [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 79: 943-996.
- [3] Javid N, Vogt K, Roy S, et al. 2011. Supramolecular Structures of Enzyme Clusters [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2: 1395-1399.
- [4] Schatz GC. 2007. Using Theory and Computation to Model Nanoscale Properties [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104: 6885-6892.
- [5] Ungar G, Liu Y, Zeng X, et al. 2003. Giant Supramolecular Liquid Crystal Lattice [J]. *Science*, 299: 1208-1211.
- [6] Wang DL, Huang YJ, Li JJ, et al. 2013. Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases Formed by C₃-Symmetric and Unsymmetric Rigid Molecules [J]. *Chem. Eur. J.*, 19: 685-690.
- [7] Gorp JJV, Vekemans JA, Meijer EW. 2002. C₃-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Trisamides and Trisureas [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 14759-14769.
- [8] Strey HH, Parsegian VA, Podgornik R. 1997. Equation of State for DNA Liquid Crystals: Fluctuation Enhanced Electrostatic Double Layer Repulsion [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 895-898.
- [9] Ha BY, Liu AJ. 1997. Counterion-Mediated Attraction between Two Like-Charged Rods [J]. *Phys.Rev.Lett*, 79: 1289-1292.
- [10] Jensen NG, Mashl RJ, Bruinsma RF, et al. 1997. Counterion-Induced Attraction between Rigid Polyelectrolytes [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 2477-2480.
- [11] Butler JC, Angelini T, Tang JX, et al. 2003. Ion Multivalence and Like-Charge Polyelectrolyte Attraction [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2): 028301-028304.
- [12] Harreis HM, Kornyshev AA, Likos CN, et al. 2002. Phase Behavior of Columnar DNA Assemblies [J]. *Phys.Rev. Lett.*, 89: 018303.
- [13] Sanders LK, Guaqueta C, Angelini TE, et al. 2005. Structure and Stability of Self-Assembled Actin-Lysozyme Complexes in Salty Water [J]. *Phys.Rev.Lett.*, 95: 108302.
- [14] Sanders LK, Xian W, Guaqueta C, et al. 2007. Control of Electrostatic Interactions between

- F-actin and Genetically Modified Lysozyme in Aqueous Media [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104: 15994-15999.
- [15] Sinha P, Szilagy I, Montes Ruiz-Cabello, et al. 2013. Attractive Forces between Charged Colloidal Particles Induced by Multivalent Ions Revealed by Confronting Aggregation and Direct Force Measurements [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4: 648-652.
- [16] Hård T, Amyloid Fibrils. 2014. Formation, Polymorphism, and Inhibition [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5: 607-614.
- [17] Higgins DA, Tran-Ba KH, Ito T. 2013. Following Single Molecules to a Better Understanding of Self-Assembled One-Dimensional Nanostructures [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4: 3095-3103.
- [18] Park C, Lee J, Kim C. 2011. Functional supramolecular assemblies derived from dendritic building blocks [J]. *Chem. Comm.*, 47: 12042-12056.
- [19] Yang Y, et al. 2011. Strong Aggregation and Directional Assembly of Aromatic Oligoamide Macrocycles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 133: 18590-18593.
- [20] Gorp V, Vekemans J, Meijer EW. 2002. C-3-symmetrical supramolecular architectures: Fibers and organic gels from discotic trisamides and trisureas [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 14759-14769.
- [21] Li JJ, Huang ND, Wang DL, et al. 2013. Highly Ordered, Ultra Long Nanofibrils via the Hierarchical Self-assembly of Ionic Aromatic Oligoamides [J]. *Soft Matter*, 9: 4642-4647.
- [22] Lo Nostro P, Ninham BW. 2012. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology [J]. *Chem. Rev.*, 112: 2286-2322.
- [23] Morgan DM, Dong JJ, Jacob J, et al. 2002. Metal Switch for Amyloid Formation: Insight into the Structure of the Nucleus [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 124: 12644-12645.
- [24] Lu K, Guo L, Mehta AK, et al. 2007. Macroscale Assembly of Peptide Nanotubes [J]. *Chem. Comm.*, 26: 2729-2731.
- [25] Howe RCT, Smalley AP, Guttenplan APM, et al. 2013. A family of simple benzene 1,3,5-tricarboxamide (BTA) aromatic carboxylic acid hydrogels [J]. *Chem. Commun.*, 49: 4268.
- [26] Varghese A, Rajesh R, Vemparala S. 2012. Aggregation of Rod-Like Polyelectrolyte Chains in The Presence of Monovalent Counterions [J]. *J. Chem. Phys.*, 137: 234901.
- [27] Groenewold J, Kegel WK. 2001. Anomalously Large Equilibrium Clusters of Colloids [J]. *J. Phys. Chem. B*, 105: 11702-11709.
- [28] Stradner AS, Sedgwick H, Cardinaux F, et al. 2004. Equilibrium Cluster Formation in Concentrated Protein Solutions and Colloids [J]. *Nature*, 432: 492-495.
- [29] Sciortino F, Mossa S, Zaccarelli E, et al. 2004. Equilibrium Cluster Phases and Low-Density

- Arrested Disordered States: The Role of Short-Range Attraction and Long-Range Repulsion [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 93: 055701.
- [30] Todd BA, Parsegian VA, Shirahata A, et al. 2008. Attractive Forces between Cation Condensed DNA Double Helices [J]. *Biophys. J.*, 94: 4775-4782.
- [31] Chaban VV, Prezhdo OV. 2011. Water Boiling Inside Carbon Nanotubes: Toward Efficient Drug Release [J]. *ACS Nano*, 5: 5647-5655.
- [32] Briggs BD, Knecht MR. 2012. Nanotechnology Meets Biology: Peptide-based Methods for the Fabrication of Functional Materials [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3: 405-418.
- [33] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, et al. 2009. Anisotropic Ionic Conductivities in Lyotropic Supramolecular Liquid Crystals [J]. *Chem. Comm.*, 48: 7560-7562.
- [34] Sone ED, Zubarev ER, Stupp SI. 2002. Semiconductor Nanohelices Templated by Supramolecular Ribbons [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 1706-1708.

第3章 pH 调控芳香低聚物水相自组装

3.1 前言

近年,超分子自组装由其独特的优异的功能性和具有复杂多级的自组装形态而引起广泛的研究兴趣^[1-3]。其中, BTA 型盘状分子(C3 对称或不对称分子)由于其分子臂的结构多样性,可在溶剂中形成一维、二维、三维聚集体,自组装成超分子液晶、有机凝胶、水凝胶、单晶等,可潜在应用于药物载体、组织工程、光电材料、晶体工程等领域^[4-7]。我们实验组在已有文献基础上,合成了一系列 C3 对称和非对称的 BTAs 分子^[8-11],之前报道过 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装形成纳米管及其有序排列形成四方相结构^[8],但臂长逐渐减少的其他三种分子—— $P_6(\text{COONa})_3$ 、 $P_5(\text{COONa})_3$ 、 $P_4(\text{COONa})_3$,由于其在水中溶解度高,分子在水中呈带电的单分子溶解状态,无法发生自组装^[12]。故可考虑加入酸降低分子的溶解度,例如文献中采用 GdL 缓慢水解释放 H^+ , $P_4(\text{COONa})_3$ 降低分子的带电量,从而使分子自组装成为可能^[13]。

pH 响应的分子一般具有这样的特征:外围端基在加入酸或碱时,一般可被质子化或去质子化,从而影响整个分子带电量,进而影响分子间自组装排列。pH 对超分子自组装是复杂的、多级的,甚至是可逆的。例如, pH 响应的一系列 BTAs 分子,研究过程中发现,氢键对水凝胶的形成至关重要, pH 响应的超分子水凝胶一般都是纤维网络结构^[14]。复旦大学的江明老师组发现纤维素-丙烯酸共聚物在改变 pH 值变化时,会发生胶束化和胶束-空心球转变^[15]。增加 pH 诱导其中一种缩氨酸由向列相转变成各向同性的流体,而另一种缩氨酸恰好显示相反的现象, pH 主要是影响 COOH 和 NH_3^+ 的去质子化,控制自组装的能量参数值随 pH 变化缓慢地连续地改变。研究 pH 响应的超分子水凝胶、胶束转换、缩氨酸相态转变,将潜在应用于药物载体、pH 开关、低成本生产转基因动物或植物缩氨酸等领域^[16]。但目前基本无文献报道过 pH 诱导有序周期性结构的出现。

本章中我们将通过调节 pH 值调控 $P_7(\text{COONa})_3$ 、 $P_6(\text{COONa})_3$ 、 $P_5(\text{COONa})_3$ 、 $P_4(\text{COONa})_3$ 水相自组装(如图 3.1),结合 SAXS 和 TEM 观察 pH 值改变对其水相自组装周期性结构和纤维形貌的影响。NaOH 或者 GdL 的加入,都将引起 $P_7(\text{COONa})_3$ 四方相的膨胀,最终四方相消失; GdL 能诱导 $P_6(\text{COONa})_3$ 自组装形成纤维并以六方相有序排列; GdL 也能诱导 $P_5(\text{COONa})_3$ 形成纤维但其有序度变差; GdL 同样能诱导 $P_4(\text{COONa})_3$ 形成纤维但无序排列。

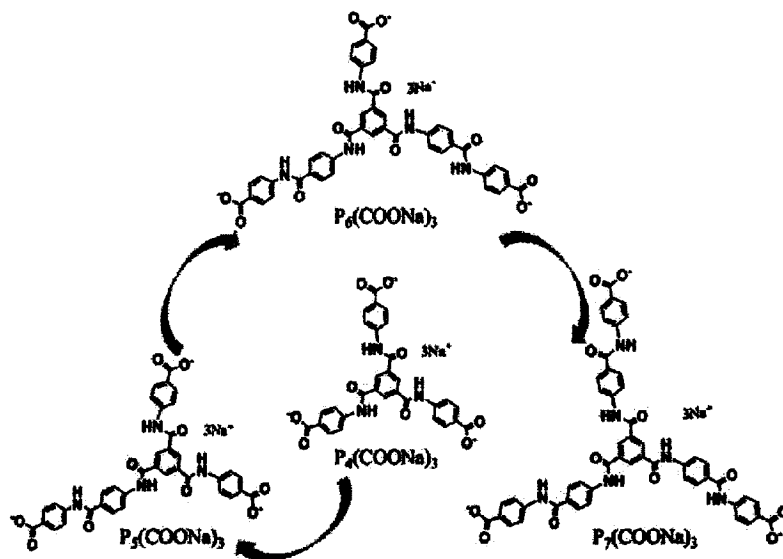


图 3.1 $P_x(\text{COONa})_3$ ($x=4,5,6,7$) 化学结构式^[12], 箭头表示其臂长逐渐增加。

3.2 实验部分

3.2.1 样品制备

将 $P_7(\text{COONa})_3$ 白色粉末完全溶在水中, 配制成 1.875 wt% 的水溶液。取 0.8 mL 1.875 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ 水溶液加入 0.2 mL 不同摩尔比的葡萄糖己内酯 (GdL) 或氢氧化钠 (NaOH) 水溶液, 超声 1 min 充分溶解, 室温陈化 1 个月后测试。本论文中所提到的摩尔比都是 GdL 或 NaOH 与 $P_7(\text{COONa})_3$ 的摩尔比。其中, GdL 在水中溶解很快, 但缓慢水解释放出 H^+ 。

将 $P_x(\text{COONa})_3$ ($x=6,5,4$) (化学结构式如图 3.1 所示) 白色粉末完全溶在水中, 配制成 8.625 wt% 的水溶液, 取 0.8 mL 8.625 wt% $P_x(\text{COONa})_3$ ($x=6,5,4$) 水溶液加入 0.2 mL 不同摩尔比的 GdL 水溶液, 超声 1 min 充分溶解。同时, 配制摩尔比一定 (0.25:1) 的 $P_x(\text{COONa})_3$ ($x=6,5,4$) 质量分数不同的溶液, 超声 1 min 充分溶解。室温陈化 1 个月后测试。本论文中所提到的摩尔比都是 GdL 与 $P_x(\text{COONa})_3$ ($x=6,5,4$) 的摩尔比。

3.2.2 测试方法

同步辐射小角 X 射线散射 (SR-SAXS): SR-SAXS 测试在上海光源的 BL16B1 线站开展, 采用电荷耦合探测器 Mar165 CCD, 其像素点为 2048×2048, 像素点

间距为 80 μm ，同步辐射 X 射线波长为 0.124 nm。实验中将样品至探测器的距离设为 2125 mm。所得小角二维散射图样使用欧洲同步辐射装置的 X 射线处理软件 Fit2D 进行积分等处理，得到散射强度 (I) 随散射矢量 (q) 变化的一维散射曲线，散射矢量 $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$ ，其中 2θ 为出射光的散射角， λ 为 X 射线波长。

透射电子显微镜 (TEM): 场发射透射电子显微镜 JEM-2100F (JEOL, 日本电子株式会社)，加速电压为 200 kV。在测试之前，样品用中性磷钨酸染色五分钟，并于冷冻干燥器 (FD-1B-50, 上海比朗仪器有限公司) 中冷冻干燥除去水分，以防止样品快速干燥过程中成膜。

3.3 pH 调控 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装

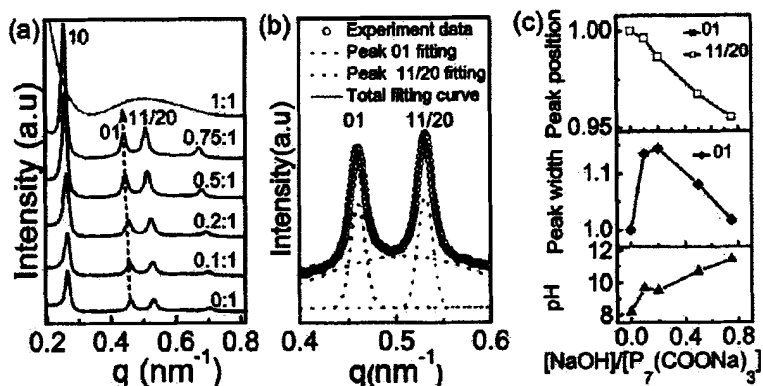


图 3.2 (a) 不同摩尔比 $\text{NaOH}/P_7(\text{COONa})_3$ 体系的一维散射曲线; (b) 01 和 11/20 散射峰在减去背景 (红色虚线, 即无序结构) 后用两个高斯峰拟合; (c) 高斯拟合得到的参数: 实心 (空心) 方块代表 01 (11/20) 峰位置 (由于两峰位置变化重合, 故只能看到空心方块); 实心菱形代表 01 峰宽; 实心三角形代表体系的 pH 值变化。图中的数据都是各拟合数据与纯 $P_7(\text{COONa})_3$ 数据之比。

前一章节, 我们已讨论过不同的盐 (NaCl 、 NaBr 、 NaNO_3 、 KCl 、 CsCl) 对 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装结构的影响, 在此我们将讨论 pH (加入 GdL 或 NaOH) 对 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装结构的影响。之前的文章中已证实了, 纯 $P_7(\text{COONa})_3$ 在水中自组装形成四方相结构。图 3.2 是不同摩尔比 NaOH 对 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装影响的 1D SAXS 曲线。从图 3.2 (a) 中可以看出, 随 NaOH 摩尔比增加至 1:1 时, 四方相的散射峰消失, 出现较宽的谷包。为量化分析 NaOH 对四方相结构的影响, 我们将其 01 和 11/20 散射峰减去一个无序的高斯背景后, 用两个高斯峰拟合 01 和 11/20 散射峰, 如图 3.2 (b) 所示, 拟合结果能很好的与实验数据重合。各散射曲线拟合得到的峰位 q 与纯的 $P_7(\text{COONa})_3$ 溶液散射峰峰位比值, 如图 3.2 (c) 上图所示, 可看到在四方相消失前, 四方相峰位随 NaOH 增

加向低 q 方向移动, 即四方相晶格膨胀。同时, 01 和 11/20 的散射峰位变化几乎重合, 说明了高度有序的四方相结构保留。01 峰宽变化很小, 与纯 $P_7(\text{COONa})_3$ 溶液相比, 先略增加后减小。体系的 pH 值随 NaOH 摩尔比增加而增加。NaOH 的加入将促使四方相晶格膨胀。

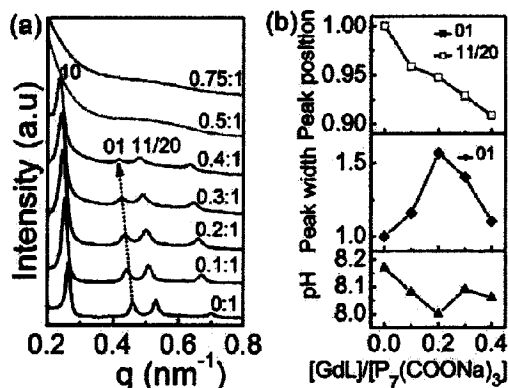


图 3.3 (a) 不同摩尔比 $\text{GdL}/\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 体系的一维散射曲线; (b) 类似于图 3.2 (b) 高斯拟合得到的参数: 实心(空心)方块代表 01(11/20) 峰位置(由于两峰位置变化重合, 故只能看到空心方块); 实心菱形代表 01 峰宽; 实心三角形代表体系的 pH 值变化。图中的数据都是各拟合数据与纯 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 数据之比。

图 3.3 是不同摩尔比 GdL 对 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装影响的 1D SAXS 曲线。从图 3.3 (a) 中可以看出, 随 GdL 酸摩尔比增加至 0.5:1 时, 散射峰消失, 出现无序结构。同样对 01 和 11/20 散射峰进行高斯拟合, 拟合结果如图 3.3 (b) 所示。在四方相消失前, 01 和 11/20 散射峰峰位向低 q 方向移动, 即 GdL 诱导四方晶格膨胀。同样 GdL 诱导体系的 01 散射峰峰宽先增加后减小, 但峰宽变化幅度相较于 NaOH 体系变大。体系的 pH 值随 GdL 摩尔比增加而出现减小趋势, 但变化幅度较小 (8.17-8.0 左右)。

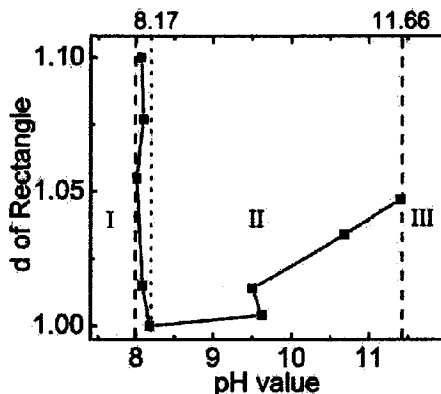


图 3.4 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 体系四方相间距 d 与 pH 关系, 图中 d 数据都是各拟合数据与纯 $\text{P}_7(\text{COONa})_3$ 数据之比。I 和 III 区 ($\text{pH} < 8.0$ 或 $\text{pH} > 11.66$) 代表四方相消失, II 区 ($\text{pH} = 8.0 \sim 11.66$) 代表四方相膨胀。

将体系四方相间距 $d=2\pi/q$ (图 3.2 和 3.3 拟合得到的峰位置 q , 所得各体系的柱间距离除以纯 $P_7(\text{COONa})_3$ 体系) 与 pH 作图, 如图 3.4 所示。纯 1.5 wt% $P_7(\text{COONa})_3$ 体系 pH 值为 8.17, 不管加入酸还是碱 (pH=8.0~11.66), 四方相都将会发生晶格膨胀, 而在 $\text{pH}<8.0$ 或者 $\text{pH}>12.0$ 时, 四方相结构都将消失。GdL 加入 pH 值改变很小 (由 8.17 到 8.0), 而 NaOH 体系 pH 变化范围较宽 (由 8.17 到 11.66), 说明 GdL 体系中 H^+ 含量很少, 绝大多数水解得到的 H^+ 被消耗; 而 NaOH 体系中含有较多的 OH^- 。因此, 酸诱导四方相晶格膨胀, 解释就是: GdL 水解释放出 H^+ 使得分子端基 COO^- 质子化, 降低纳米管的线电荷密度, 从而降低纳米管间吸引力, 导致四方相膨胀, 我们上章已经讨论过, 在此不做详细解释; NaOH 诱导四方相膨胀, 可能有两种解释: Na^+ 和 OH^- 加入将有效抑制端基 COONa 电离, 降低纳米管的线电荷密度, 从而降低纳米管间吸引力, 导致四方相膨胀; OH^- 分布在带负电荷的纳米管间将有可能屏蔽电荷, 导致四方相的膨胀。当吸引力小于某个临界值时, 即加入较多的酸或碱时, 四方相有序结构瓦解。

同时, 吸引力是聚集的驱动力, 吸引力的减小将伴随着体系相畴的减小, 导致体系的散射峰宽增加, 这一现象在 GdL/ $P_7(\text{COONa})_3$ 体系很明显的观察到 (图 3.3 (b)), 而在 NaOH 体系散射峰宽变化幅度较小 (图 3.2 (c)), 一种解释是 NaOH 对吸引力的影响较小, 从 01 和 11/20 散射峰位变化可进一步说明, NaOH/ $P_7(\text{COONa})_3$ 体系的散射峰峰位变化较小, 而 GdL/ $P_7(\text{COONa})_3$ 体系的散射峰位变化较大。为何当摩尔比大于 0.2:1 时, GdL 或者 NaOH 体系的散射峰宽将减少, 这有待于进一步分析。

3.4 GdL 诱导 $P_6(\text{COONa})_3$ 水相自组装

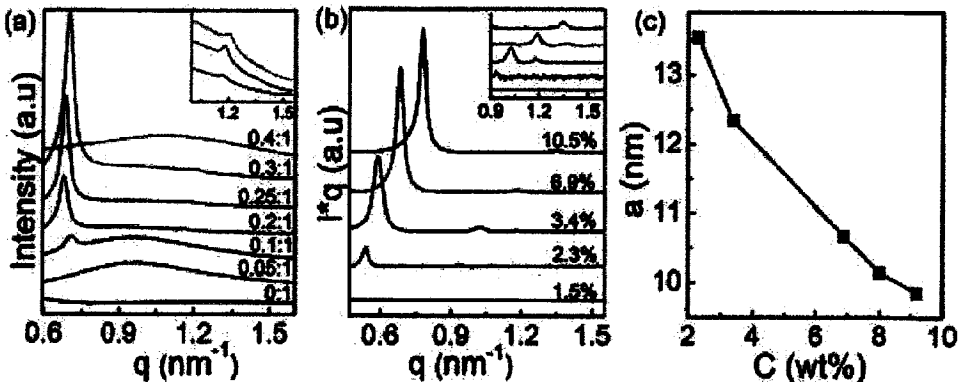


图 3.5 (a) 6.9 wt% $P_6(\text{COONa})_3$ 溶液中加入不同摩尔比 GdL 体系的一维散射曲线; (b) GdL/ $P_6(\text{COONa})_3$ 摩尔比为 0.25:1, $P_6(\text{COONa})_3$ 浓度不同体系的一维散射曲线; (c) 六方相柱间距 a 与 $P_6(\text{COONa})_3$ 浓度关系。

由于纯 $P_6(\text{COONa})_3$ 在水中溶解度大, 分子间斥力较大, 无法发生自组装, 故可考虑加入酸使得羧基质子化, 从而降低分子间斥力。因此在 6.9 wt% $P_6(\text{COONa})_3$ 水溶液中加入不同摩尔比 GdL, 观察需要多少的 GdL 才能诱导自组装的发生。由图 3.5 (a) 可知, 纯 $P_6(\text{COONa})_3$ 在水中没有形成有序结构, 随 GdL 量增加至 0.05:1 时, 可以看到散射曲线在 $q = 0.6\sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$ 间出现很宽的谷包; 当摩尔比为 0.1:1 时, 在很宽的谷包背底上, 于 $q = 0.7 \text{ nm}^{-1}$ 处出现一个比较尖锐的散射峰; 随 GdL 酸加入, 此散射峰变强, 并伴随着高级峰的出现, 而很宽的谷包消失; 在 0.25:1 时, 可清晰地观察到三个散射峰, 其峰位比值为 0.682:1.18:1.36, 等于 1:1.73:1.99, 接近 $1:\sqrt{3}:2$, 符合六方相结构特征。GdL 酸诱导 $P_6(\text{COONa})_3$ 自组装形成六方相结构, 且随 GdL 酸浓度增加, 六方相散射峰向高 q 方向移动。但当摩尔比为 0.4:1 时, 六方相结构消失, 出现很宽的谷包, 过量的 GdL 酸将破坏六方相有序结构。GdL 可诱导 6.9 wt% $P_6(\text{COONa})_3$ 在水溶液中自组装形成六方相结构, 那么, 在较低浓度或较高浓度是否能诱导形成六方相呢?

为了进一步了解 $P_6(\text{COONa})_3$ 浓度的变化对 GdL/ $P_6(\text{COONa})_3$ 水相自组装的影响, 我们配制了不同质量分数且摩尔比为 0.25:1 的 GdL/ $P_6(\text{COONa})_3$ 水溶液。图 3.5 (b) 给出不同浓度下 GdL/ $P_6(\text{COONa})_3$ 体系的小角 X 射线散射曲线。从图中可以看出, 在最低浓度样品 (1.5 wt%) 中未发现样品的周期性散射信号。随浓度增加至 2.3%, 六方相特征散射信号出现。随着样品浓度增加, 六方相结构保持, 但可明显观察到六方相 (10) 峰位 q 值变化。为了更加清晰地展示不同样品体系六方相柱间距与浓度关系, 将六方柱间距 $a = 4\pi/\sqrt{3}q$ 与浓度 w 作图。如图 3.5 (c) 所示, 随着样品浓度增加, 六方相柱间距缩短。在整个研究浓度范围内, a 值从 13.5nm 缩短至 10nm 左右, 六方相柱间距跨度较大, 表明此类六方相结构较为稳定, 受浓度变化影响较小。我们组的王道亮博士曾基于六方晶格对称性推导出六方相柱间距 a 与质量-体积浓度 c 有以下关系: $a \sim c^{-1/2}$, 试图通过此方法计算圆柱内单层分子数, 但拟合直线由其斜率获得六方柱状相的分子数为 0.247, 即每层分子数不足 1, 这从理论上分析不可行。上述公式是基于均匀体系推导的, 我们的体系是溶解的低聚芳香酰胺分子在水中自组装后沉析出来, 析出部分才是六方相结构, 而此时形成六方相结构的分子浓度而非整体浓度, 故此公式不适合非均匀体系。

为了获得更加直观的实际空间中六方相结构图像, 我们对其散射曲线进行傅里叶变换进而进行电子密度分布重构。关于电子密度反演方法, 详见王道亮博士论文附录。电子密度分布的傅里叶变换公式:

$$\rho(xy) = \sum_{hk} F(hk) \exp[2\pi i(hx + ky)] = \sum_{hk} \sqrt{I(hk)} \exp[2\pi i(hx + ky) + i\phi(hk)] \quad (3-1)$$

其中, $F(hk)$ 为结构因子, $I(hk)$ 为相应的晶面的散射强度, $\varphi(hk)$ 是相位角, 其中 $F(hk) = \sqrt{I(hk)}\exp[i\varphi(hk)]$ 。由式(3-1)可知, 要进行电子密度反演, 需知相应晶面的散射强度 $I(hk)$ 和相位角 $\varphi(hk)$ 。通常散射曲线得到的散射强度 I 需经 Lorentz 因子及多重性因子矫正 (式(3-2)), 方可用于电子密度重构。

$$|F_q|^2 \propto \frac{L \cdot I_q}{m} \quad (3-2)$$

其中 L 是 Lorentz 因子, m 是多重性因子。对于二维有序的正交或六方相, 倒易空间中矢量仍具有正交或六方对称性, L 值为散射矢量 q 的模量; m 表示具有相同模量大小的散射矢量的个数。

如何确定相位角是电子密度反演中的难点, 目前人们已经发展一些相应的方法解决此难题。其中一种就是, 对于已知化学结构的分子, 不同相位组合得到多种电子密度反演结果, 排除那些明显违背物理学原理的相位组合方式。下面以 3.4% 样品为例, 简单阐述电子密度分布图的反演过程。如图 3.6 所示, 对实验中获得 3.4% 样品一维散射曲线扣除背底后, 对各个散射峰进行 Lorentz 拟合, 可以得到 (10) (01) 和 (20) 的拟合曲线, 其叠加后能很好的与实验数据重合。为了获得用于式 (3-1) 函数计算的结构振幅, 拟合得到的各散射峰强还需要经过 Lorentz 因子和多重性因子校正。表 3.1 给出了体系在 3.4 wt% 浓度下的电子密度反演所需的所有数据。把这些数据带入王道亮博士编写的 Matlab 程序中, 我们将获得体系的电子密度分布图 3.7。

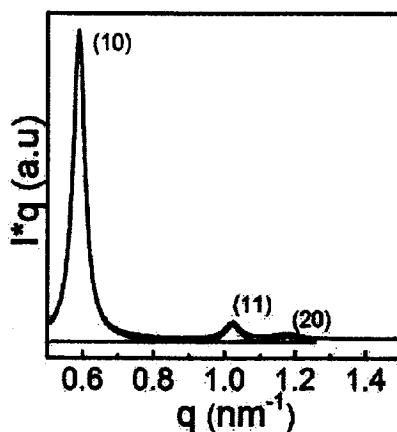


图 3.6 摩尔比为 0.25:1 的 $GdL/P_6(COONa)_3$ 水溶液在 3.4 wt% 浓度下的 SAXS 散射曲线 Lorentz 拟合。

表 3.1 摩尔比为 0.25:1 的 GdL/P₆(COONa)₃ 水溶液在 3.4 wt% 浓度下电子密度反演的数据

| (hk) | d spacing(nm) | $I(hk)$ | $\varphi(hk)$ | $a=12.33\text{nm}$ |
|--------|-----------------|---------|---------------|--------------------|
| (10) | 10.68 | 1.0 | 0 | |
| (11) | 6.145 | 0.58 | π | |
| (20) | 5.33 | 0.407 | π | |

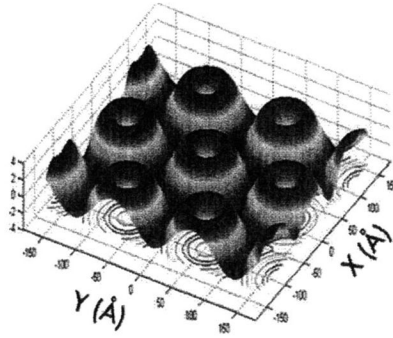


图 3.7 摩尔比为 0.25:1 的 GdL/P₆(COONa)₃ 水溶液在 3.4 wt% 浓度下的电子密度分布图。

考虑到水相体系的连续性，排除一些违背物理原理的电子密度反演图。图 3.7 为我们反演获得的 GdL-P₆(COONa)₃ 体系在 3.4 wt% 浓度下的电子密度反演图。从图中可以看出，空心圆柱以六方相排列，图中蓝色区域的电子密度较低代表水相；红色圆环电子密度较高代表 GdL-P₆(COONa)₃ 超分子自组装形成的螺旋圆柱；圆环中间电子密度介于两者之间，代表螺旋圆柱的水通道。螺旋圆柱的直径大约在 6.5~8.5nm 之间，中间水分子通道大约 2nm。

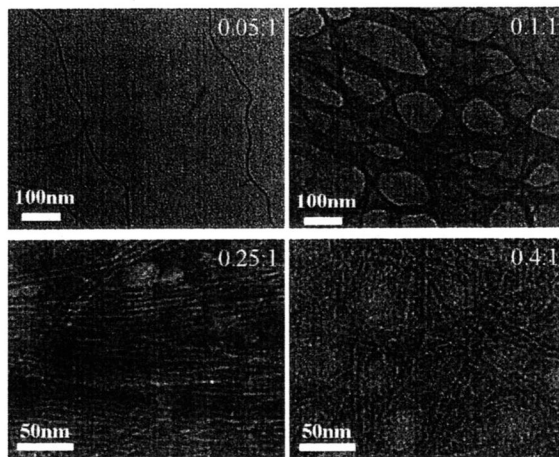


图 3.8 6.9 wt% P₆(COONa)₃ 溶液中加入不同摩尔比 GdL 体系的透射电子显微镜图。

由 SAXS 可知，GdL 诱导 P₆(COONa)₃ 形成有序排列结构，那么 GdL 对

$P_6(\text{COONa})_3$ 自组装形成的纳米形貌有何影响呢？我们利用透射电子显微镜对其进行了研究，在进行测试之前，所有样品均用中性磷钨酸染色 5min 以增加有机样品的衬度，如图 3.8 所示。质量分数为 6.9 wt% $P_6(\text{COONa})_3$ 样品的 TEM 照片中，没有任何纳米结构的形成；摩尔比为 0.05:1 样品在 SAXS 测试中发现存在某种有序度较低的结构，在 TEM 上可以观察到若干较细较柔软的纳米纤维，其中原纤的直径约为 2.5 nm，这与 $P_6(\text{COONa})_3$ 分子本身的平面尺寸相当，可能的解释是： $P_6(\text{COONa})_3$ 分子在水中不能自组装，以单分子溶解状态存在；在低摩尔比 GdL 诱导下，自组装形成单分子尺寸的纳米纤维，而此单分子尺寸纤维间在一定距离范围内有序，而对 X 射线产生散射，在 SAXS 表现出很宽的谷包。当摩尔比为 0.1:1 时，TEM 上观察到更多的单分子尺寸纳米纤维相互缠绕，GdL 浓度增加，诱导更多的 $P_6(\text{COONa})_3$ 分子自组装形成纳米纤维。当摩尔比为 0.25:1 时，纳米纤维之间的长周期被较好地保留，这些纳米纤维与淀粉类纤维形貌相似。当摩尔比为 0.4:1 时，纳米纤维间无序排列。GdL 的加入，先是诱导 $P_6(\text{COONa})_3$ 层层叠加形成纳米纤维结构，在调控纳米纤维之间有序排列形成六方相。

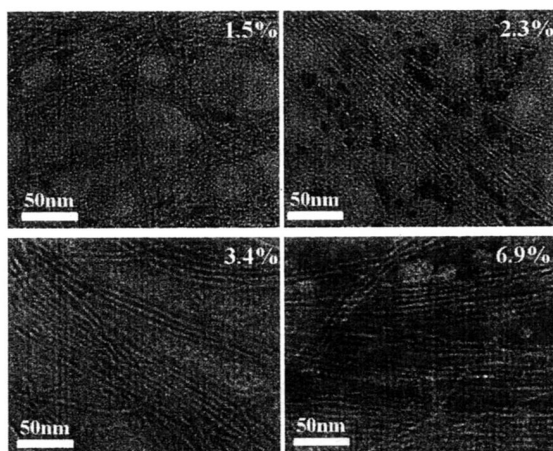


图 3.9 GdL/ $P_6(\text{COONa})_3$ 摩尔比为 0.25:1, $P_6(\text{COONa})_3$ 浓度不同体系的 TEM。

摩尔比为 0.25:1 的 GdL/ $P_6(\text{COONa})_3$ 水体系，除 1.5 wt% 体系在 SAXS 上无散射信号，其他体系都显示为六方相。那么 $P_6(\text{COONa})_3$ 浓度变化是否对实空间纳米形貌产生影响呢？如图 3.9 所示，不同质量分数体系均表现为纳米纤维的形貌，且随质量分数增加，纳米纤维量增多。1.5 wt% 体系在 SAXS 上无周期性散射信号，而其 TEM 结果显示为形成了纳米纤维，可能由两方面解释：形成的纳米纤维间无序排列，故在 SAXS 上表现无周期性散射信号；另一种可能是 TEM 样品都是干燥状态，可能在干燥过程中，水分挥发造成浓度增加，促使其形成纤维形貌。3.4 wt% 纤维尺寸大约 4-6nm 之间，比电子密度反演得到的 6.5-8.5nm 螺旋圆柱直径略小，因为 TEM 样品都是干燥状态，与水相中样品的状态略有不同。

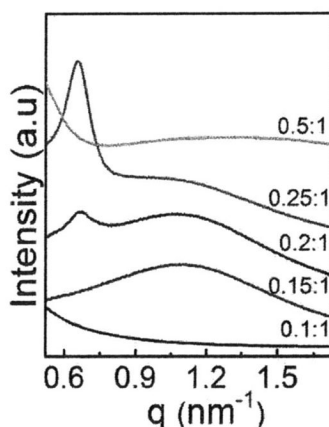
3.5 GdL 诱导 $P_5(\text{COONa})_3$ 水相自组装

图 3.10 不同摩尔比 GdL-6.9 wt% $P_5(\text{COONa})_3$ 水体系的小角 X 射线散射曲线。

由于 $P_5(\text{COONa})_3$ 在水中溶解度很大,分子带负电量很大,分子间斥力较大,难以自发自组装。图 3.10 给出了 6.9 wt% $P_5(\text{COONa})_3$ 水溶液加入不同摩尔比 GdL 酸的小角 X 射线散射曲线。在加入 GdL 摩尔比为 0.1:1 时,没有观察到周期性散射信号;当摩尔比为 0.15:1 时,在 $q = 0.6\sim 1.7 \text{ nm}^{-1}$ 间出现一个很宽的谷包;当摩尔比增加至 0.2:1 时,上述很宽的谷包仍然存在,同时在 $q = 0.67 \text{ nm}^{-1}$ 出现一个散射峰,揭示了 GdL 酸调控形成较为有序的安排;继续加入 GdL 酸,当摩尔比为 0.25:1 时,宽谷包变弱, $q = 0.67 \text{ nm}^{-1}$ 的散射峰变强,暗示了 GdL 酸调控形成更加有序的安排,但有序较高的结构其在 SAXS 上高阶峰可能被宽谷包所掩盖,而无法归属其晶格排列。加入更多 GdL 酸,散射峰消失,周期性结构被破坏。

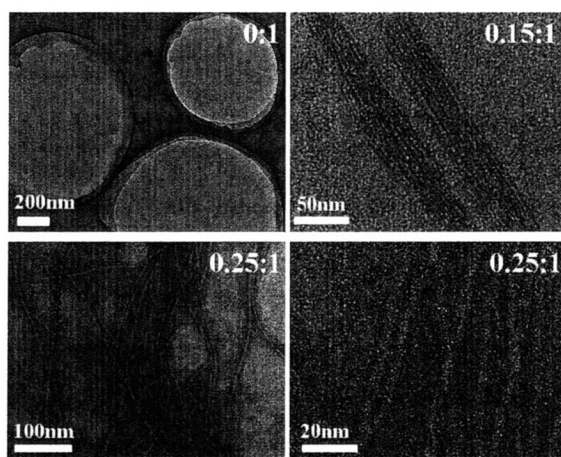


图 3.11 不同摩尔比 GdL-6.9 wt% $P_5(\text{COONa})_3$ 水体系的 TEM 图。

为进一步观察 GdL 只是促使 $P_5(\text{COONa})_3$ 有序排列,还是诱导 $P_5(\text{COONa})_3$

最初自组装形态? 我们采用了冷冻干燥 TEM 观察不同摩尔比 GdL-体系样品, 所有样品测试前后磷钨酸染色 5min, 后冷冻干燥处理。染色是为了提高样品的衬度, 冷冻干燥是为了防止室温干燥过程中样品成膜。如图 3.11 所示, 当摩尔比为 0:1 时, TEM 结果显示没有任何纤维形貌结构存在; 而当摩尔比为 0.15:1 时, TEM 观察到平行排列的纤维结构; 当摩尔比为 0.25:1 时, 无数纳米纤维出现, 类似于淀粉样纤维素的结构, 纤维尺寸约 4-6nm 之间。从 SAXS 和 TEM 实验中, 我们可以得出: GdL 酸不仅诱导 $P_5(\text{COONa})_3$ 分子形成层层堆叠形成纳米纤维形貌, 还将促使这些纤维间有序排列呈某种有序结构。

3.6 GdL 诱导 $P_4(\text{COONa})_3$ 水相自组装

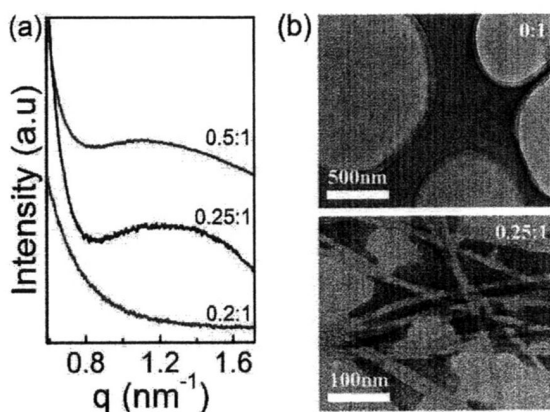


图 3.12 (a)不同摩尔比的 GdL-6.9 wt% $P_4(\text{COONa})_3$ 水体系的 SAXS 散射曲线;(b)相应地 TEM 照片。

同样, GdL 酸也将对 $P_4(\text{COONa})_3$ 水相自组装结构产生影响, 在此我们配制了不同摩尔比的 GdL/ $P_4(\text{COONa})_3$ 水溶液, 采用 SAXS 和 TEM 对其进行测试。由 SAXS 实验数据可知, 当没有加入 GdL 或者加入少于 0.2:1GdL 时, 没有观察到任何周期性散射峰信号; 当摩尔比为 0.25:1 时, 出现较宽的谷包, 且随 GdL 酸增加, 谷包消失。TEM 结果显示在实空间中, GdL 诱导 $P_4(\text{COONa})_3$ 层层自组装形成纤维形貌; 当摩尔比为 0.25:1 时, 纳米纤维尺寸约 6-8.5nm 左右。在加入 GdL 过程中, 确实能诱导 $P_4(\text{COONa})_3$ 形成纤维, 但相较于 $P_5(\text{COONa})_3$ 和 $P_6(\text{COONa})_3$ 体系, 纳米纤维间无序排列。

3.7 讨论

在先前的文献中, GdL 响应的 C3 超分子凝胶的组装机理和形貌已经有一定

的研究, 但 GdL 诱导超分子形成有序排列结构却未曾报道过。在此我们研究 pH 调控超分子自组装行为, 将有助于我们了解超分子自组装机制。我们研究的四种刚性三臂分子, 由于其臂长和对称性不同, 酰胺键和苯环数目不同, 必然导致分子自组装过程中氢键、 π - π 堆叠作用、疏水亲水等作用力大小不同, 这将对自组装形成的纳米结构形貌和有序排列影响很大。

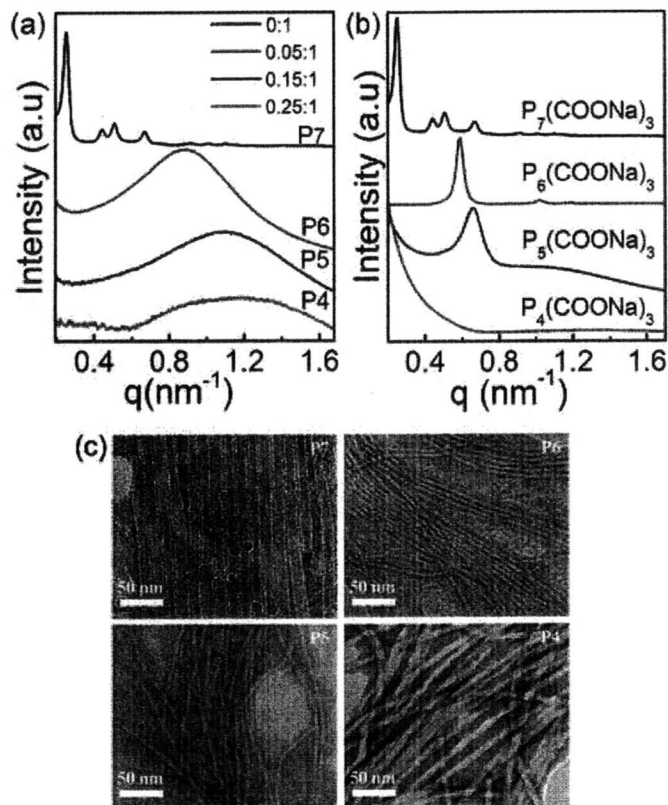


图 3.13 (a) 6.9 wt% 不同臂长分子与 0.25:1 GdL 体系的 SAXS 散射曲线; (b) 不同臂长分子在 SAXS 上出现散射信号时 GdL 摩尔比; (c) 不同臂长分子水中自组装纳米形貌 (TEM 图)。

其中 GdL 的诱导作用体现在两方面。一方面, GdL 诱导自组装形成纳米纤维形貌 (如图 3.13 (a, c)), 可能的解释: 这三种分子在水中溶解度很大, 分子在水中电离程度大而使其带较多的负电荷, 故分子间排斥力较大, 无法自发自组装, GdL 的加入将使 COO^- 质子化, 有效减小分子间斥力, 即诱导以上三种分子发生层层自组装形成纳米纤维形貌结构。另一方面, GdL 进一步调控纳米纤维的排列 (图 3.13 (b))。

由图 3.13 (a) 可知, 6.9 wt% P_x(COONa)₃ ($x=4,5,6,7$) 中出现有序自组装所需的 GdL 酸含量各异。P₇(COONa)₃ 体系不需要加入 GdL 酸, 即可自发自组装; P₆(COONa)₃ 需要加入 0.05:1 摩尔比 GdL 酸才能自组装, P₅(COONa)₃ 则需要更多

的 GdL 酸(0.15:1)形成自组装体, 同样 $P_4(\text{COONa})_3$ 需要更多的 GdL 酸(0.25:1)。呈现这样一个规律: 随着分子臂长减小, 需要加入更多的 GdL 酸诱导自组装。首先, 分子臂长变短, 相应地单位体积内分子带负电电荷量越大, 分子间斥力越大, 分子与分子间堆叠自组装越发困难, 就需要加入更多的 GdL 酸, 其水解产生较多的 H^+ 与 $P_x(\text{COONa})_3$ ($x=4,5,6$) 分子外围的 COO^- 结合 (因为 COOH 是弱酸), 故降低单分子的带电量, 从而有效降低分子间斥力, 分子间才可能通过氢键、 π - π 堆叠作用等形成纳米结构。同时, 分子臂长越短, 即酰胺键数目减少, 则发生自组装过程中氢键数目相对较少, 分子间作用力相对较弱, 越发难以自组装。再者, 分子对称性变差, 相当于引入缺陷结构, 导致分子越发难以自组装。

同时, 分子臂长不同将对纤维形貌产生影响, $P_7(\text{COONa})_3$ 形成的是 13.3nm 的纳米管结构, 而其他形成的纳米纤维, 但其纤维直径有差异, 说明分子自组装排列方式发生变化, 这有待于进一步研究。如图 3.13 (b), 其中 $P_6(\text{COONa})_3$ 可形成六方相有序排列, $P_5(\text{COONa})_3$ 有序度相对较低, $P_4(\text{COONa})_3$ 基本无序排列。为何随分子臂长减小, 其有序度减低呢? 可能的解释为: 随分子臂长减小, 需要更多的 GdL 使分子端基羧基质子化, 降低分子带电量, 从而形成的纳米纤维带电量减小, 分子间作用力较弱, 不利于其形成有序排列。

3.8 本章小结

通过 SAXS、TEM, 研究了 pH 诱导不同臂长的刚性分子水中自组装行为。 $P_7(\text{COONa})_3$ 在水中自发形成 13.3nm 纳米管, 并且进一步排列成四方相结构。加入适当的 GdL 或者 NaOH, 将发生四方晶格膨胀现象, 最后四方相消失。当刚性分子臂长减小时, 其在水中电离程度增大, 单分子间斥力增大, 难以自发自组装, 需要加入适量的 GdL 酸使 COO^- 质子化, 减小分子间斥力而诱导其水相自组装成最初的纤维形貌, 与 $P_7(\text{COONa})_3$ 形成 13.3nm 纳米管不同, 其形成纳米纤维形貌。GdL 再进一步诱导纳米纤维的排列, $P_6(\text{COONa})_3$ 能形成有序的六方相排列, $P_5(\text{COONa})_3$ 能形成有序结构, 而 $P_4(\text{COONa})_3$ 则形成无序结构。分子臂长的减小, 单位体积内分子带负电荷越多, 故需要加入更多酸使其端基羧基质子化, 降低分子间斥力, 从而发生层层叠加形成纤维形貌; 同时, 纳米纤维带电量越少, 纤维间互作用越弱, 越不利于有序结构的形成。同时, 分子不对称性也将对以上结构产生影响。这些有趣的发现, 让我们从分子臂长不同角度去研究超分子自组装机理。

参考文献

- [1] Lehn JM. 2002. Toward complex matter: supramolecular chemistry and self-organization [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 99(8): 4763-4768.
- [2] Whitesides GM, Grzybowski B. 2002. Self-Assembly at All Scales [J]. Science, 295(5564): 2418-2421.
- [3] Service RF. 2005. How Far Can We Push Chemical Self-Assembly [J]. Science, 309(5731): 95.
- [4] Cantekin S, de Greef TFA, Palmans ARA. 2012. Benzen-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry [J]. Chem. Soc. Rev., 41: 6125-6137.
- [5] Aida T, Meijer EW, Stupp SI. 2012. Functional supramolecular polymers [J]. Science, 335(6070): 813-817.
- [6] van Gorp JJ, Vekemans Jef AJM, Meijer EW. 2002. C₃-Symmetrical Supramolecular Architectures: Fibers and Organic Gels from Discotic Trisamides and Trisureas [J]. J. Am. Chem. Soc. 124: 14759-14769.
- [7] Banerjee S, Adarsh NN, Dastidar P. 2012. A Crystal Engineering Rationale in Designing A Cd^{II} Coordination Polymer Based Metallogel Derived from a C₃ Symmetric Tris-amide-tris-carboxylate Ligand [J]. Soft Matter, 8: 7623-7629.
- [8] Li JJ, Huang ND, Wang DL, et al. 2013. Highly Ordered, Ultra Long Nanofibrils via the Hierarchical Self-assembly of Ionic Aromatic Oligoamides [J]. Soft Matter, 9: 4642-4647.
- [9] Wang DL, Huang YJ, Li JJ, et al. 2013. Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases Formed by C₃-Symmetric and Unsymmetric Rigid Molecules [J]. Chem. Eur. J., 19: 685-690.
- [10] Huang YJ, Cong YH, Li JJ, et al. 2009. Anisotropic Ionic Conductivities in Lyotropic Supramolecular Liquid Crystals [J]. Chem. Comm., 48: 7560-7562.
- [11] 王道亮. 2013. 基于刚性多臂水溶分子的超分子液晶研究 [D]:[博士]. 合肥: 中国科学技术大学, 37-67.
- [12] 李俊俊. 2012. 预聚芳酰胺的合成及自组装结构 [D]:[博士]. 合肥: 中国科学技术大学, 39-50.
- [13] Bernet A, Albuquerque RQ, Behr M, et al. 2012. Formation of a supramolecular chromophore: a spectroscopic and theoretical study [J]. Soft Matter, 8: 66-69.
- [14] Howe RCT, Smalley AP, Guttenplan APM, et al. 2013. A Family of Simple Benzene 1,3,5-Tricarboxamide (BTA) Aromatic Carboxylic Acid Hydrogels [J]. Chem. Commun., 49:

4268.

- [15] Dou HJ, Jiang M, Peng HS, et al. 2003. pH-Dependent Self-Assembly: Micellization and Micelle-Hollow-Sphere Transition of Cellulose- Based Copolymers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42: 1516-1519.
- [16] Aggeli A, Bell M, Carrick LM, et al. 2003. pH as a Trigger of Peptide α -Sheet Self-Assembly and Reversible Switching between Nematic and Isotropic Phases [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 9619-9628.

第4章 总结与展望

尽管带电柱状聚电解质、生物大分子、自组装体具有重要的潜在应用价值,但外界刺激对其结构影响机制仍不清楚。本论文中,我们以已合成的三臂对称和不对称分子为模型体系,分别研究外界刺激——盐和 pH 调控其水相自组装行为变化,实验结论如下:

NaCl 离子强度可调控对称离子芳香低聚酰胺 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装出现以下有序-无序转变序列:随离子强度增加,四方晶格膨胀后瓦解,转变成六方相结构并逐渐被压缩;当 NaCl 浓度增加至渗透浓度 (150 mM) 时,片层和六方相的混合结构出现,且呈现出片层膨胀和六方相密堆积两种不同结构变化规律;最后有序结构消失。同时,NaCl 的加入还影响纳米管的形状,纳米管随盐浓度增加而逐渐变短,可能与 NaCl 改变纳米管的成核与生长速率有关;同时,在 NaCl 作用下,纳米管还会发生变形,表现在 TEM 中即观察到纳米管管截面的一个维度变小、另一维度变大。NaCl 浓度小于渗透浓度 (150 mM), $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装的行为变化,主要是由离子对静电作用影响引起的,即吸引力减小和斥力减小;在渗透浓度之后的 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装行为变化,归属于离子分区引起的渗透压作用的影响。这些有趣的发现,将预示着芳香低聚物水体系可作为很好的模型体系,来研究离子对自组装结构和作用机制变化,具有重要的生物应用背景。NaBr 和 NaNO_3 / $P_7(\text{COONa})_3$ 样品都有类似的自组装行为变化规律,没有观察到明显的阴离子效应;但观察到明显的阳离子效应,KCl 和 CsCl 诱导 $P_7(\text{COONa})_3$ 出现六方相后行为变化规律与 NaCl 不同。有趣的是,NaCl, NaBr, NaNO_3 调控 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装,都是在摩尔比为 10:1,恰好对应生物体系的渗透浓度 (150mM),由静电相互作用机制转变为渗透压控制机制,同时伴随着片层相的出现。

讨论 pH 调控离子芳香低聚物水相自组装的影响。其中一定量的酸或碱都将促使 $P_7(\text{COONa})_3$ 水相自组装发生四方相晶格膨胀,最后四方相消失。酸释放 H^+ 使分子端基羧基质子化,而碱水解的 Na^+ 和 OH^- 将抑制羧酸钠的电离,酸和碱从不同角度促使纳米管线电荷密度下降,导致纳米管吸引力减弱,使得四方相晶格膨胀。同时, OH^- 也可能屏蔽带负电的纳米管间静电相互作用,促使四方晶格膨胀。以上晶格膨胀现象,我们用吸引力减弱来解释,同时吸引力是聚集的驱动力,吸引力减弱势必会引起聚集束相畴减小,表现在 SAXS 散射曲线上,就是散射峰变宽。但我们在图 3.2 (c) 和图 3.3 (b) 中观察到随碱或酸浓度增加,散射峰先增加后减小,我们需要进一步分析峰宽为何变小;有意思的是,当峰宽变小时,

NaOH, GdL/ $P_7(\text{COONa})_3$ 体系 pH 值都在此发生转折, 这有待于进一步考察。

相较于 $P_7(\text{COONa})_3$ 分子, $P_6(\text{COONa})_3$, $P_5(\text{COONa})_3$, $P_4(\text{COONa})_3$ 分子臂长逐渐减少 (每次减小一个酰胺键和一个苯环), 其在水中溶解度逐渐增加, 羧酸钠电离程度高使得分子带电量较大, 分子间斥力较大, 彼此间难以自发自组装。此时加入 GdL 使羧基质子化, 降低分子间斥力。而一定量 GdL 酸都将诱导 $P_6(\text{COONa})_3$, $P_5(\text{COONa})_3$, $P_4(\text{COONa})_3$ 自组装形成纳米纤维, 但纤维在水中排列行为各异。其中, GdL 调控 $P_6(\text{COONa})_3$ 纳米纤维进一步形成六方相; 而 GdL 诱导 $P_5(\text{COONa})_3$ 纳米纤维间也有序排列, 但其有序度明显低于 $P_6(\text{COONa})_3$, 表现为在 SAXS 上难以观察到高级峰; 而 $P_4(\text{COONa})_3$ 自组装形成的纳米纤维呈无序排列。羧酸钠末端带电量对组装的影响是多方面的, 首先不同臂长分子开始自组装形成原纤的带电量是不同的, 较短的臂长要求更小的带电量, 原因是分子体积越小静电排斥越大, 故需加入更多的 GdL 使末端羧基质子化, 故形成的纳米纤维带电量越少, 不利于纳米纤维形成有序结构。同时, 分子不对称也将对自组装产生一定影响, 酰胺键的减少将影响氢键的形成, 已有很多文献讨论过氢键对自组装的重要性。但是, $P_7(\text{COONa})_3$ 能形成 13.3nm 的纳米管形貌, 而 $P_6(\text{COONa})_3$ 、 $P_5(\text{COONa})_3$ 、 $P_4(\text{COONa})_3$ 则形成几个纳米的纤维形貌, 纳米形貌的不同必将对对应着分子自组装排列方式的不同, 所以我们还需要进一步用宽角 X 射线和理论模拟推导分子自组装的排列方式。

现已合成的 $P_7(\text{COONa})_3$ 、 $P_6(\text{COONa})_3$ 、 $P_5(\text{COONa})_3$ 、 $P_4(\text{COONa})_3$ 都是中间用酰胺键连接的 BTAs 型分子, 外围末端基是羧基, 其还有其他可能的研究方向。首先, 已有文献报道过 pH 诱导 $P_4(\text{COONa})_3$ 形成水凝胶, 用荧光光谱和密度泛函理论分析凝胶形成过程机理。这为我们开启了一个很好的研究方向, 通过加入 GdL 诱导以上分子形成水凝胶, 由于此过程中 GdL 水解释放 H^+ 过程足够缓慢, 为我们研究分子自组装过程提供了便利, 可通过荧光光谱分析随 GdL 的加入时间变化, 也可以用 pH 计检测自组装过程中体系 pH 值变化及形成的水凝胶的流变性能检测, 分析分子臂长不同对其自组装机理及水凝胶性质有何影响。其次, 曾有文献报道过二价金属离子 (Cd、Co、Cu、Zn) 与 $P_4(\text{COONa})_3$ 形成金属凝胶, 同时以上分子也是产生金属有机框架 (MOFs) 很好地配体, 我们可以尝试用不同的二价金属与以上 BTAs 分子络合, 观察能否形成金属凝胶, 同时尝试长出单晶并解析单晶结构。同时, TEM 实验中纤维能吸附磷钨酸正染色结果也证明羧酸钠离子对金属离子的络合效果, 暗示了该纤维状自组装体作为纳米材料模板应用的潜力。

致谢

在科大的三年研究生生活，是充实而开心的。值此毕业之际，我要向所有帮助过我的老师、同窗和关心过我的家人、朋友，表示最真诚的谢意。

首先，要感谢我的导师，李良彬研究员。在工作上，李老师知识渊博、敏锐的科学洞察力、严谨务实的科研作风及实事求是的科研态度、勤奋努力的科研精神，都给我们留下深刻的印象，对我今后工作具有重要指导意义。在生活中，李老师平易近人、乐观开朗、正直善良，热爱运动、充满活力，使我受益匪浅。在这三年的研究生涯中，我感觉最重要的一点是遇到困难绝不放弃、努力克服困难而非自怨自艾，这将是伴随我一生的宝贵财富。本论文都是在李良彬研究员的悉心指导下完成的，谨在此向李老师表达最真挚的谢意和祝福！

再次，非常感谢给予我帮助的黄宁东博后，黄博后悉心指导我分析数据、解释数据、撰写文章，使我的分析问题解决问题的能力得到大大的提高，这将是我在今后的工作中取得进步的重要保障。同时，我从黄博后身上学到，做事的系统性、缜密的思维、实效性，多方位、多角度思考问题，并寻找解决方案，这些都对在科研学习中非常重要。

感谢国家同步辐射实验室和上海光源为我提供宝贵的机时和良好的实验条件，使得我能顺利完成学业。感谢实验室的席金秀老师、王伟老师、邱友凤老师、胡传圣老师、宫晓梅老师等对我学习和生活的关怀；感谢黄宁东博后、李向阳博后，感谢已毕业的师兄李俊俊、王道亮、许璐、丛远华对我的耐心指导与无私帮助，尤其是李俊俊师兄合成的分子和王道亮师兄编写的电子密度反演程序，这些宝贵的财产使得我很富有。感谢朱珊珊同学帮我画文章中 TOC；感谢魏升慧师妹帮我做实验。感谢软物质组所有的同窗好友，陈明明、韦成莎、吴喜波、Majid、陈炜、田楠、刘艳萍、崔昆朋、周韦明、刘栋、朱珊珊、孟令蒲、纪又新、苏风梅、李静、卢杰、王震、林元菲、吕飞、胡婷婷、陈小伟、李海龙、周卫青、陈栋等，以及我的同班同学及舍友，是你们共同陪伴我走过研究生三年学习和生活，非常感谢你们的帮助与理解。

非常感谢我的父母和亲人，是你们无条件的包容理解我，让我无后顾之忧，安心的学习三年，并给予我一如既往的支持与鼓励，让我勇敢的迈向新的人生。

感谢国家自然科学基金委。本论文工作得到以下基金支持：国家自然科学基金(U1232129, 20904050, 11275205)，973 项目(2010CB934504)，校重点方向培育基金(WK2310000025)，博士后特别资助基金(2013T60625)。

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

- [1] **Tao JJ**, Huang ND, Li JJ, Chen MM, Wei CS, Li LB and Wu ZY. Modulating the Arrangement of Charged Nanotubes by Ionic Strength in Salty Water. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5: 1187–1191.
- [2] Huang ND, **Tao JJ**, Liu J, Wei SH, Li LB and Wu ZY. Specific ion effects induced by mono-valent salts in 2D like-charged aggregates. *Soft Matter. Accepted.*
- [3] Chen MM, Wei CS, **Tao JJ**, Wu XB, Huang ND, Zhang GB and Li LB. Supramolecular Polymers Self - Assembled from trans - Bis (pyridine) Dichloropalladium (II) and Platinum (II) Complexes. *Chem. Eur. J.* 2014, 20: 2812–2818.
- [4] Li JJ, Huang ND, Wang DL, Xu L, Huang YJ, Chen MM, **Tao JJ**, Pan GQ, Wu Ziyu, Li LB. Highly ordered, ultra long nanofibrils via hierarchical self-assembly of ionic aromatic oligoamide. *Soft Matter*, 2013, 9: 4642-4647.
- [5] Wang DL, Huang YJ, Li JJ, Xu L, Chen MM, **Tao JJ**, Li LB. Lyotropic Supramolecular Helical Columnar Phases Formed by C₃-Symmetric and Unsymmetric Rigid Molecules. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19: 685-690.
- [6] Xu L, Huang YJ, JJ Li, Wang DL, Chen MM, **Tao JJ**, Cui KP, Pan GQ, Huang ND, Li LB. Huang ND, Li LB. 3D multilayer organic material: synthesis, swelling, exfoliation and application. *Langmuir*, 2013, 29: 3813-3820.

