

文章编号:1673-9981(2021)04-0382-07

温度响应性超分子介孔材料的构筑及其吸附性能研究

许欣,张丽玮,梁振杰,许锐,梁明韞,方雅俊,黄哲钢*

聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室,中山大学 化学学院,广东 广州 510006



摘要:设计合成了具有 C_2 -对称结构的芳香性螺旋桨两亲分子,通过核磁共振(NMR)、基质辅助飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)对分子结构进行表征,利用透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)等表征组装形貌,并通过荧光显微镜证明其多孔结构.结果表明:这种螺旋桨分子在水溶液中自组装成大小在7~14 nm左右的超分子介孔球体,折叠的芳香性螺旋桨的组装给予超疏水性空腔(比表面积为 $250\text{ m}^2/\text{g}$),利用介孔的超疏水环境成功实现了对染料分子尼罗红(NR)和有机污染物双酚A(BPA)的吸附;升高温度时由于亲水嵌段的最低临界相转变温度(LCST)影响,折叠的螺旋桨分子转化为共平面,从而使介孔组装体转变为实心的纤维.利用这种结构转变,成功实现被吸附的污染物的释放,恢复吸附容量.这种可控的超分子介孔的构筑,为实现吸附剂的再生提供可靠的路线.

关键词:两亲分子;自组装;温度响应;介孔材料

中图分类号:O69

文献标识码:A

引文格式:许欣,张丽玮,梁振杰,等.温度响应性超分子介孔材料的构筑及其吸附性能研究[J].材料研究与应用,2021,15(4):382-388.

XU Xin, ZHANG Liwei, LIANG Zhenjie, et al. Temperature-responsive supramolecular mesoporous materials and their application in the adsorption[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(4): 382-388.

介孔材料是指孔径范围在2~50 nm的一类多孔材料^[1],其具有高的比表面积、孔径大小可控及稳定性较好等特点^[2-4],在分离提纯、生物医用、催化及吸附等领域中有着巨大的应用前景^[5-8].特别是近年来日益严重的水环境污染问题,使得介孔材料在吸附水中有机污染物的应用显得越来越重要^[9].为此,科学家们开发出了分子筛、介孔硅、介孔高分子、金属有机框架、表面修饰活性炭等多种介孔材料作为吸附剂^[10-14].其中碳材料由于生物相容性好、比表面积高、易于加工等优点,成为使用最广泛的吸附剂^[15-17].但是,这些介孔材料回收再生需要耗费较大能源,同时容易造成二次污染^[18-19].因此,开发具有高的吸附容量、容易再生、亲环境性的吸附剂,是下一个研究的热点.

由芳香性刚性结构和亲水柔性链组成的芳香性两亲分子是共轭碳分子的衍生物,可以在水溶液中自组装成具孔的囊泡和管^[20-21],这种具孔聚集体结构适合溶剂、小分子的吸附和储存.相对于其它多孔材料,超分子聚集体的最大魅力在于结构的动态调控,因此在材料的回收和再生领域中具有较大优势^[22-23].然而,大多数两亲分子的介孔结构来自于对称面的扭曲,孔的表面性质主要受到亲水嵌段的影响而不易夺取水中的有机污染物.因此,需要进一步摸索和探讨二维、三维的超疏水性介孔的构筑方法.最近,利用Buchwald氨基化连接咪唑环和 C_2 或 C_3 对称性芳香性嵌段而合成了折叠的螺旋桨形两亲分子,通过两亲分子的组装制备了介孔球,实现对水中的有机污染物的吸附回收^[24].同时发现,盐

收稿日期:2021-08-03

基金项目:国家自然科学基金(21871299);广东省自然科学基金(2017A030313086);广州市科技计划项目(201707010248)

作者简介:许欣(1994-),女,中山大学化学学院,硕士,研究方向为超分子自组装及应用

通讯作者:黄哲钢,电子信箱:huangzhg3@mail.sysu.edu.cn

析效应促使折叠的叶片和螺旋杆逐渐形成共平面,使介孔球连接成实心的纤维结构,成功地释放出吸附的污染物,利于介孔吸附剂的再生.此外,通过亲水嵌段的亲疏水相互作用调控叶片和螺旋杆之间的扭曲程度,考察分子手性可控传递、放大的研究^[25].

基于前期研究基础,着重研究温度引起的柔性嵌段的亲疏水能力调控,利用亲水嵌段的水化体积的变化调节叶片和螺旋杆之间的相互作用,考察螺旋桨形分子的动态组装过程(图1),探讨组装体分别对疏水染料-尼罗红和有机污染物双酚A(BPA)之间的相互作用.

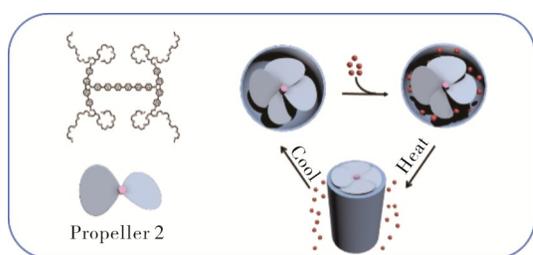


图 1 螺旋桨分子 2 自组装形成有孔和无孔结构示意图
Fig. 1 Schematic representation of porous and nonporous assembly from conformation-tunable propeller 2

1 实验部分

1.1 主要原料

咪唑、2,7-二溴咪唑,4,4'-二碘联苯,3-氯-2-氯甲基-1-丙烯,4-羟基苯硼酸及四(三苯基膦)钯、碘化亚铜、叔丁醇钠、超干1,4-环氧己烷和1,2反式环己

二胺、三溴化硼、硼酸三异丙酯等试剂,均为J&K和安耐吉化学厂家生产,未经进一步纯化.二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、乙腈等试剂,均为化学纯,为天津市科密欧化学试剂厂家生产,干燥蒸馏后使用.

1.2 合成路线

中间体叶片、杆和螺旋桨两亲分子的具体合成方法见参考文献[24].以2,7-二溴咪唑和取代苯硼酸为原料,通过Suzuki偶联反应制备了螺旋桨的叶片,然后与过量的二碘联苯进行Buchwald胺化反应得到中间产物,最后通过与联苯二硼酸的Suzuki偶联反应,制备了具有C₂-对称性的螺旋桨型芳香性两亲分子,具体合成路线见图2.所得的分子用核磁共振氢谱及碳谱进行表征,化合物的结构通过基质辅助飞行时间质谱(MALDI-TOF)进一步确认,以下为最终产物结构表征结果.¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz, δ): 8.25 (d, *J*=8 Hz, 4H), 7.93~7.75 (m, 24H), 7.59~7.41 (m, 16H), 6.96 (d, *J*=8 Hz, 8H), 4.06 (d, 8H, *J*=4.8 Hz), 3.77~3.59 (m, 176H), 3.36 (m, 24H), 2.37~2.31 (m, 4H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) = 158.6, 142.0, 139.9, 139.8, 139.7, 139.6, 139.2, 139.1, 136.9, 134.4, 128.7, 128.5, 127.6, 127.5, 122.1, 119.6, 114.8, 107.8, 77.3, 77.1, 76.8, 71.9, 70.6, 70.5, 69.4, 66.1, 59.1, 39.9. MALDI-TOF mass: *m/z* calcd for [M+H]⁺ 3383.81, found [M+H]⁺ 3383.91.

1.3 表征与测试条件

核磁共振波谱测试:核磁共振氢谱、碳谱(¹H-

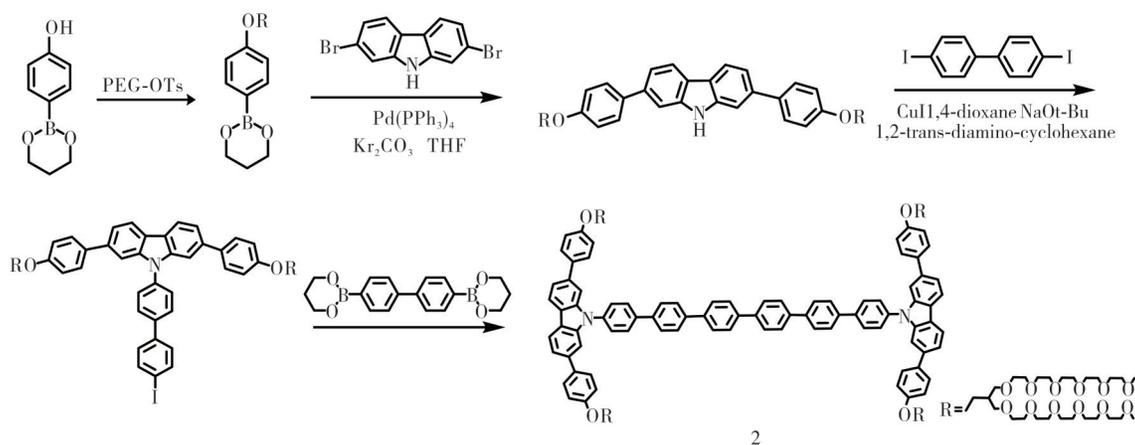


图 2 螺旋桨分子 2 的合成

Fig. 2 Synthetic Procedure of propeller 2

NMR, ^{13}C -NMR) 采用 Bruker AVANCE III 400MHz, 最终产物通过汉邦高效液相色谱 C18 柱进行纯化; 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 采用 Bruker Daltonics LRF20, 并以羟基苯丙烯酸 (CHCA) 作为基质。

光谱表征: 紫外-可见吸收光谱采用上海元析 UV-8000S 双光束紫外可见分光光度计, 荧光光谱采用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计。其中分子 2 进行紫外及荧光测试的浓度 (质量分数) 为 0.01%、紫外扫描波长范围为 190~500 nm、扫描速度 600 nm/min, 荧光激发波长为 320 nm、激发狭缝为 5 nm、发射狭缝为 5 nm。

形貌表征: 透射电子显微镜 (TEM) 采用日本电子 JEM-ARM200F 透射电子显微镜, 原子力显微镜 (AFM) 采用 Bruker Multimode 8 使用液下模式, 电镜测试所使用的样品溶液浓度 (质量分数) 为

0.01%。TEM 制样时将 0.01% 的样品溶液滴在碳支撑铜网上, 待样品溶液自然挥干后, 将质量分数为 1% 的乙酸铀溶液滴于样品表面进行染色处理。AFM 测试时将样品置于液下模式专用样品台进行测试。

2 结果与讨论

2.1 螺旋桨型分子的设计与构思

为了考察螺旋桨的叶片与杆之间的相互作用, 首先通过模型分子 1 的能量计算确定稳定的分子构型, DFT 计算结果见图 3。从图 3 可见, 折叠的螺旋桨结构能量较低, 叶片和杆之间存在一定的二面角, 而且稳定构型的两个共轭面之间的夹角为 20° 。基于螺旋杆和叶片之间的折叠构型, 拓扑分子结构, 合成了 C_2 对称性的螺旋桨两亲分子 2。

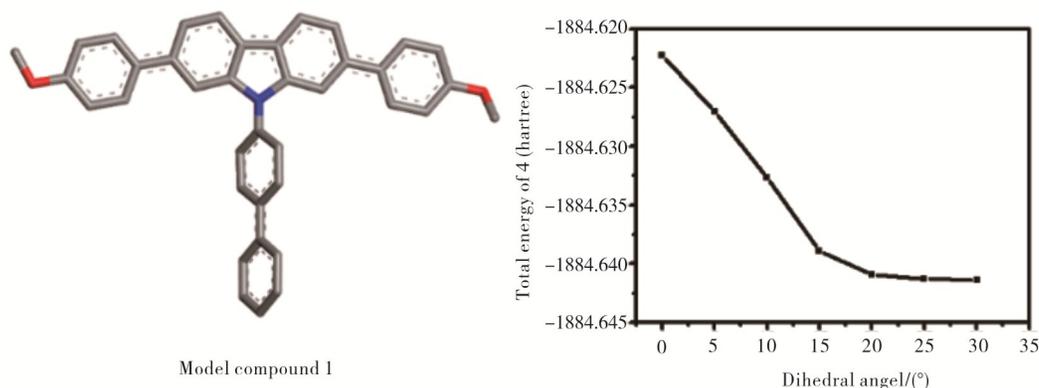


图 3 模型分子 1 采用不同二面角的 DFT 能量计算

Fig. 3 Model compound 1 and DFT energy calculation using a series of dihedral angle

2.2 水溶液中的组装行为研究

受到芳香嵌段和亲水嵌段的相互作用, 折叠的芳香性两亲分子在极性溶剂中容易呈现组装行为, 分子的组装结构分别使用 UV-vis, FL, AFM 和 TEM 进行表征, 图 4 为分子 2 在水溶液中的紫外光谱、荧光光谱、透射电子显微镜图像及原子力显微镜图像。从图 4(a) 和图 4(b) 可见, 在极性的水溶液中化合物的最大吸收波长明显发生红移, 同时伴随着荧光的猝灭, 说明极性的水环境中增强的芳环共轭结构引起分子间的 π - π 相互作用, 产生一定形貌的聚集体。通过 TEM 和 AFM, 对此聚集结构进一步

进行表征, 图 4(c) 为使用乙酸铀进行负染色的结果。从图 4(c) 可见, 质量分数为 0.01% 的样品水溶液中包含不同大小的球形组装结构, 其直径分布为 7~14 nm。为了更准确的判断组装形貌, 通过 AFM 利用液态样品观察组装结构。从图 4(d) 可见: 水溶液包含不同大小的球体, 证明所观察到的球形貌不是干燥过程中聚集体坍塌形成的, 而是化合物在水溶液中通过自组装过程形成的真实结构; 其中最小球状聚集体的直径与计算的分子的长度相符合, 表明这些聚集体的直径是分子长度尺寸, 通过面对面的排列形成一定的聚集结构。

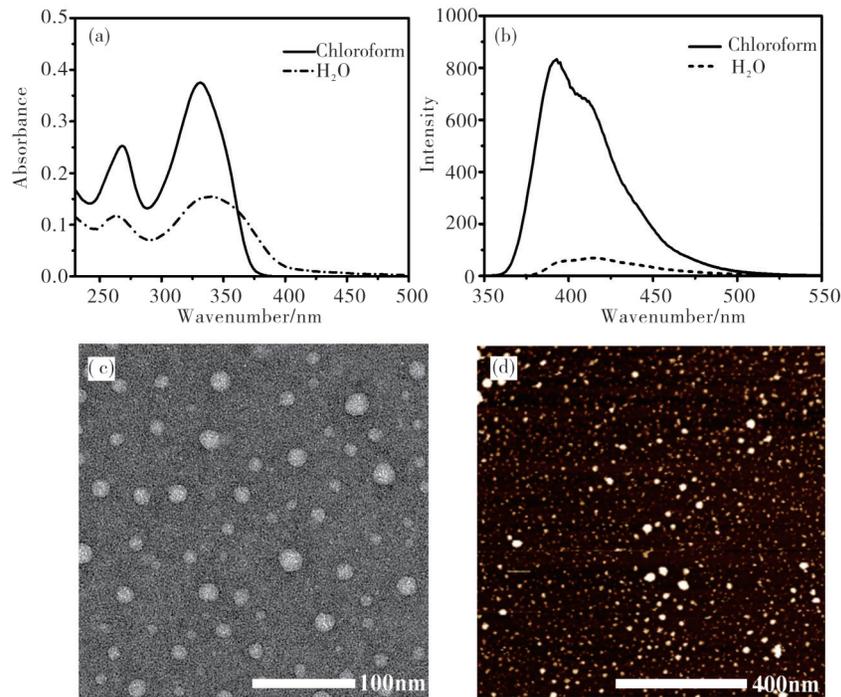


图 4 分子 2 在水溶液中的紫外光谱(a), 荧光光谱(b), 透射电子显微镜图像(c) 及原子力显微镜图像(d)
Fig. 4 The UV-vis spectra (a) and the fluorescence spectra (b) of 2 in aqueous solution (0.01 wt%), TEM images (c) of 2 and AFM images (d) with fluid mode (0.01 wt%).

2.3 介孔结构的表征

为了更好的表征分子的组装结构, 用染料分子尼罗红进行染色实验. 往质量分数为 0.01% 的样品水溶液中加入尼罗红, 使其浓度配制为 0.03 mmol/L, 将游离的尼罗红分子用凝胶柱分离, 所得的样品溶液用荧光显微镜观察. 含尼罗红的样品溶液分别用波长 365 和 546 nm 的波激发, 图 5 为化合物 2 负载尼罗红的荧光显微镜图像. 从图 5 可见, 尼罗红和样品是在同一位置的, 说明染料分子是被吸附在球状组装体里, 从而证明这种组装结构具有疏水空腔. 此外, 可通过尼罗红的滴定实验确定介

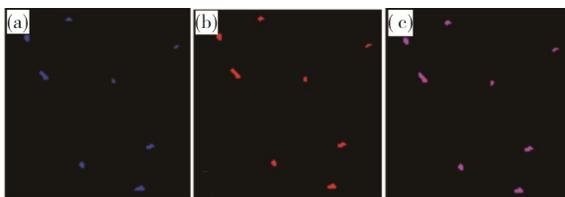


图 5 化合物 2 负载尼罗红的荧光显微镜图像
(a) 365 nm 激发; (b) 546 nm 激发; (c) (a) 和 (b) 的融合
Fig. 5 Fluorescence microscopy images of 2 with loaded Nile Red
(a) ex: 365 nm; (b) ex: 546 nm; (c) merge of (a) and (b)

孔材料的比表面积^[26], 根据 Langmuir 吸附等温线计算出超分子介孔材料的比表面积为 250 m²/g.

2.4 温度响应性

芳香性两亲分子体系中的刚性共轭嵌段和柔软的亲水嵌段对外部的环境(如光、酸碱、温度等)变化具有不同的响应能力, 容易改变组装形貌而构筑刺激响应性纳米材料^[22-23]. 螺旋桨型芳香性两亲分子的叶片两端都接枝了环氧乙烷链, 具有的 LCST 性质, 使其可以在温度变化时通过水合或脱水作用改变嵌段的水合体积. 对分子 2 在 30 和 60 °C 下进行核磁实验, 对应环氧乙烷链部分的氢谱如图 6 所示. 从图 6 可见, 升温至 60 °C 时环氧乙烷链上氢的吸收峰强度普遍降低, 靠近螺旋桨叶片部分的氢的化学位移明显向高场移动, 清楚地表明了氢键相互作用的减弱. 说明在 LCST 以上, 环氧乙烷链由于醚氧和水分子之间的氢键断裂而脱水.

基于 LCST 形变, 在 60 °C 环境下进一步研究了组装结构(图 7). 从图 7 可见, 分散的球体在此温度下进一步聚集, 形成直径为 8 nm 的实心纤维.

为了证实组装转换机制, 进一步尝试了变温紫外吸收和荧光光谱实验. 图 8 为分子 2 的紫外光谱和荧光光谱, 其中图 8(a) 中的插图为分子 2 从 30 °C

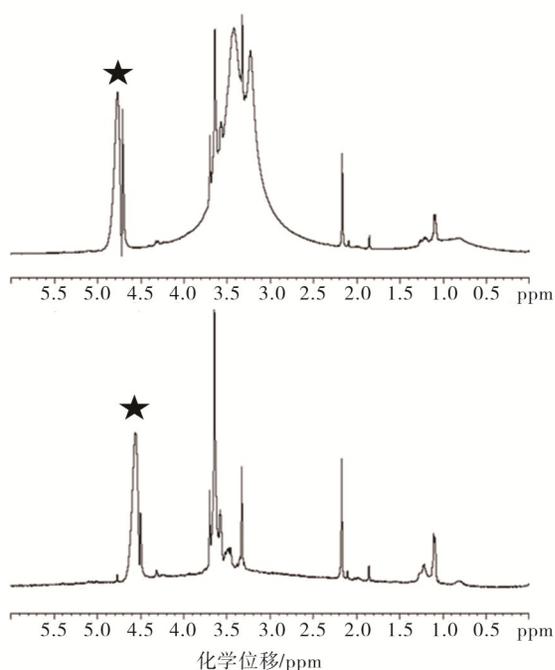


图6 分子2在30 °C(a)和60 °C下的¹H NMR(b)
Fig. 6 ¹H NMR of 2 in 30 °C and 60 °C

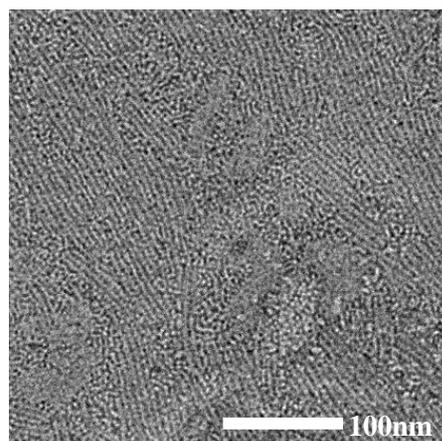


图7 分子2在60 °C下的电子显微镜图像
Fig. 7 TEM images of 2 at 60 °C(0.06 wt%)

加热至70 °C最大吸收波长的变化曲线. 从图8可见:随着温度的增加,样品的最大吸收波长逐渐红移并在60 °C之后达到稳定,表明温度的升高伴随着荧光的淬灭,证实脱水使折叠的芳香性骨架转变成共平面.

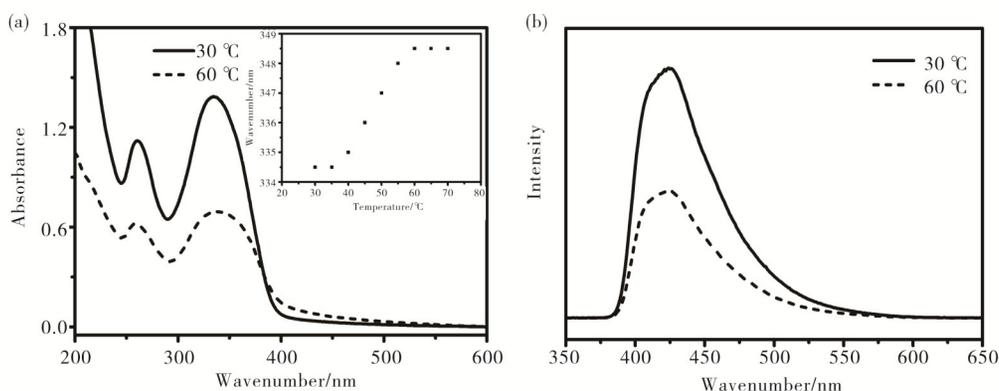


图8 分子2在30 °C和60 °C水溶液中的紫外光谱(a)和的荧光光谱(b)
Fig. 8 UV-vis spectra (a) and fluorescence spectra (b) of 2 in water solution (0.06 wt%) at 30 °C and 60 °C

通过以上实验,确立了螺旋桨形芳香性两亲分子的组装机制. 室温下,折叠的芳香性两亲分子通过亲疏水和 π - π 相互作用组装成介孔球体,其介孔的超疏水表面来自于折叠的芳香性嵌段的组装. 当溶液的温度升高至LCST以上时,基于环氧乙烷的亲水嵌段发生脱水作用减小水合体积,要求更小的亲疏水表面,促使折叠的螺旋桨芳香性结构发生共平面化,增强分子之间的 π - π 作用,使分散的介孔球连接成实心的纤维.

利用这种孔结构的调控,尝试了有机污染物和染料分子尼罗红的吸附回收实验(图9). 从图9可见,低温时的介孔球比起实心的纤维对BPA和尼罗红具有明显高的吸附能力. 因此,利用温度的调控可实现对介孔吸附剂的回收再利用,升温后的无孔化使被吸附的分子从溶液中析出,再通过离心、分离和降温等过程,重新得到介孔球体并维持吸附能力.

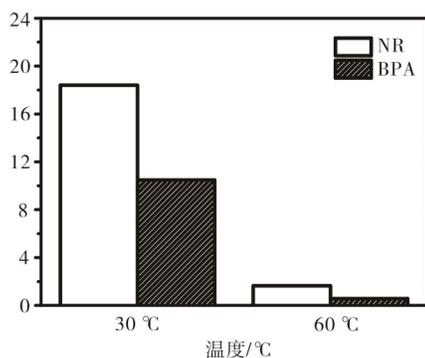


图9 分子2在30和60 °C下的吸附能力

Fig. 9 The absorption ability of 2 at 30 °C and 60 °C.

3 结论

合成了一个具有三维结构的螺旋桨型芳香性两亲分子,这种分子可以在水溶液中形成超分子介孔球. 三维芳香性嵌段的组装给予超疏水性空腔和较高的比表面积,对染料分子尼罗红和有机污染物BPA实现吸附. 当升高温度时,由于亲水嵌段的LCST行为,促使折叠的芳香性分子转化为共平面,从而使介孔球连接成实心的纤维. 因此,被吸附的染料分子和污染物通过超分子介孔的无孔化得到释放. 这种具有温度响应性的超分子介孔材料,为有机污染物的可控吸附及介孔吸附剂的回收再利用提供了新的思路.

参考文献:

[1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359:710-712.

[2] DAVIS M E. Organizing for better synthesis [J]. *Nature*, 1993, 364:391-392.

[3] STEIN A, WANG Z Y, FIERKE M A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture [J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 265-293.

[4] FANG Y, LV Y, CHE R, et al. Two-dimensional mesoporous carbon nanosheets and their derived graphene nanosheets: Synthesis and efficient lithium ion storage [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135:1524-1530.

[5] ZHANG Y J, LIU T, KANEGAWA S, et al. Interconversion between a nonporous nanocluster and a microporous coordination polymer showing selective gas adsorption [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132:912-913.

[6] FAN J, YU C, GAO F, LEI J, et al. Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced adsorption properties [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 115:3254-3258.

[7] KIM T W, CHUNG P W, SLOWING I I, et al. Structurally ordered mesoporous carbon nanoparticles as transmembrane delivery vehicle in human cancer cells [J]. *Nano Letters*, 2008(8):3724-3727.

[8] POULIN P R, NELSON K A. Irreversible organic crystalline chemistry monitored in real time [J]. *Science*, 2006, 313:1756-1760.

[9] ALSBAIEE A, SMITH B J, XIAO L L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer [J]. *Nature*, 2016, 529: 190-194.

[10] ZHAO D, FENG J, HUO Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores [J]. *Science*, 2003, 279:548-552.

[11] CHANDRA D, BHAUMIK A. A new functionalized mesoporous polymer with high efficiency for the removal of pollutant anions [J]. *J Mater Chem*, 2009, 19:1901-1907.

[12] WANG B, LV X L, FENG D W, et al. Highly stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks for the detection and removal of antibiotics and organic explosives in water [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138:6204-6216.

[13] MARRIOTT A S, BERGSTROM E, ZUNT H, et al. A natural template approach to mesoporous carbon spheres for use as green chromatographic stationary phases [J]. *RSC Adv*, 2014(4):222-228.

[14] FAN J W, WANG X M, TENG W, et al. Phenyl-functionalized mesoporous silica materials for the rapid and efficient removal of phthalate esters [J]. *Colloid Interf Sci*, 2017, 487:354-359.

[15] KIM D J, LEE H I, YIE J E, et al. Ordered mesoporous carbons: Implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan [J]. *Carbon*, 2005, 43:1868-1873.

[16] XIA Y D, MOKAYA R. Ordered mesoporous carbon monoliths: CVD nanocasting and hydrogen storage properties [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 10035-10039.

[17] LIU F, GUO Z, LING H, et al. Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 227:104-111.

[18] TENG W, BAI N, FAN J W, et al. Enhanced sequestration of large-sized dissolved organic micropollutants in polymeric membranes incorporated with mesoporous carbon [J]. *RSC Adv*, 2016 (6) :

- 81477-81484.
- [19] KOVALOVA L, KNAPPE D R U, LEHNBERG K, et al. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2013, 20: 3607-3615.
- [20] KIM J K, LEE E, LIM Y B, et al. Supramolecular capsules with gated pores from an amphiphilic rod assembly [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4662-4666.
- [21] LEE E, JEONG Y H, KIM J K A, et al. Controlled self-assembly of asymmetric dumbbell-shaped rod amphiphiles: Transition from toroids to planar nets[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 8355-8360.
- [22] KIM H J, KIM T, LEE M. Responsive nanostructures from aqueous assembly of rigid-flexible block molecules [J]. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 72-82.
- [23] KIM H J, LEE E, PARK H S, et al. Dynamic extension-contraction motion in supramolecular springs [J] *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10994-10995.
- [24] XIE S, WU S, BAO S, et al. Intelligent mesoporous materials for selective adsorption and mechanical release of organic pollutants from water [J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800683.
- [25] CHEN S, MA C, HUANG Z, et al. Controlled helicity of the rigid-flexible molecular assembly triggered by water addition: From nanocrystal to liquid crystal gel and aqueous nanofibers[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 8181-8186.
- [26] SHANGAREEVA O V, FEDOSEEVA V I, FEDOSEEV N F. Determination of the specific surface area of forum fluoroplastic powder by the dye adsorption from solutions [J]. *Colloid J*, 2006, 68: 651-653.

Temperature-responsive supramolecular mesoporous materials and their application in the adsorption

XU Xin, ZHANG Liwei, LIANG Zhenjie, XU Rui, LIANG Mingyun, FANG Yajun, HUANG Zhegang*
Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional material of the Ministry of Education, Department of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract: The propeller-shaped aromatic amphiphile consist of C₂-symmetric aromatic core with two peripheral moieties containing tetra-phenyl carbazole and oligo (ethylene oxide) dendrons was synthesized. The structure of this molecule was characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopies and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy (MALDI-TOF MS) and were shown to be in full agreement with the structure presented. The self-assembly behavior of folded aromatic propeller in aqueous solution was further investigated through transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). Both TEM and AFM results indicated that this molecule self-assembled into hollow spheres and the diameter ranged from 7 nm to 14 nm. The mesoporosity of spheres was further confirmed by staining with Nile Red using fluorescence microscopy. The langmuir adsorption isotherm gave the surface area (S₀) is close to 250 m²/g. The high surface area with aromatic environment of hollow spheres is also suitable for efficient to remove of organic pollutant bisphenol A (BPA). The removal efficiency was found to be 90% for pollutant BPA. Notably, the folded architecture of propeller is observed to be flattened as heating, which was reflected in the red-shifted adsorption maximum and fluorescence quenching. This thermo-responsive switching can be explained by the fact that the oligo (ethylene oxide) dendrons exhibit a lower critical solution temperature(LCST)behavior in aqueous media. Above the LCST, the ethylene oxide dendrons are dehydrated, which requires a reduced interfacial area. To avoid the hydrophobic aromatic segments confront in aqueous environment, aromatic segments would be flattened to reduce hydrophobic area, driving the porous materials closed to forms solid fibers. Using the self-reorganization, the absorbed molecules were released from the porous materials. Thus, the supramolecular absorbents can be recovered through cooling after filtration.

Key words: aromatic amphiphiles; self-assembly; temperature-responsive; meso-porous materials