

文章编号:1673-0062(2018)01-0092-05

金属水凝胶 T-Ac-Zn 的制备与表征

王晓娟,魏传晚*,肖锡林,廖力夫

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:通过简单的实验方法合成了凝胶因子 T-Ac,并利用核磁¹H、¹³C 谱等实验方法确证其结构.一定条件下,凝胶因子 T-Ac 可以和 Zn²⁺ 自组装形成白色不透明的金属水凝胶 T-Ac-Zn,该凝胶具有良好的刺激响应性.为了探索成胶机理,通过各种实验方法对金属水凝胶 T-Ac-Zn 进行了表征.

关键词:T-Ac-Zn 金属水凝胶;制备;表征

中图分类号:O69

文献标志码:A

Preparation and Characterization of T-Ac-Zn Metallohydrogel

WANG Xiao-juan, WEI Chuan-wan*, XIAO Xi-lin, LIAO Li-fu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: A low molecular weight gelator T-Ac was synthesized by a simple method and its structure was proved by using NMR, mass spectrometry. Under moderate conditions, the gelator could self-assemble to form white and opaque metallohydrogel T-Ac-Zn in presence of Zn²⁺. The prepared gel has excellent multiple responsiveness to external stimuli. To gain the mechanism of the gelation, various test methods were performed.

key words: T-Ac-Zn metallohydrogel; preparation; characterization

0 引 言

超分子凝胶(supramolecular gel)^[1-4],又称为低分子量凝胶(low molecular weight gels),是小分

子量的凝胶因子(gelator)通过非共价键(又称弱共价键)作用(包括氢键、范德华力、 $\pi-\pi$ 堆积以及疏水作用等作用力)而形成的.超分子水凝胶是以水为溶剂的凝胶体系,因此该凝胶体系通常具有

收稿日期:2017-12-10

基金项目:国家自然科学基金项目(31200140;11475079);湖南省教育厅基金项目(15C1168);南华大学博士启动基金项目(2014XQD32)

作者简介:王晓娟(1978-),讲师,博士,主要从事分子自组装方面的研究.E-mail:1052961032@qq.com.* 通讯作者:魏传晚,E-mail:weichw@hotmail.com

良好的生物兼容性和可降解性,可以被广泛应用于组织工程材料和生物材料等方面^[5]。

多肽和氨基酸是生物体的重要组成部分,具有良好的生物相容性,且含有可以和金属离子发生配位反应的氨基和羧基等基团.如果将金属离子引入到多肽或氨基酸衍生物体系中,可能通过自组装形成超分子金属水凝胶.因为金属中心的存在赋予了超分子金属水凝胶特殊的光、电、氧化还原和磁性等特性,所以超分子金属水凝胶既具有超分子水凝胶的生物相容性等优点,又兼具超分子金属凝胶的催化等特点;另外,还可以通过改变金属中心调整凝胶的各种性质.故超分子金属水凝胶逐渐成为一个新的研究热点^[6-7]。

根据以上思路并结合本课题组以前的工作^[8-10],本文设计并合成了一种以色氨酸为基础的凝胶因子(T-Ac).研究发现,T-Ac 能与 Zn^{2+} 形成一种新的超分子金属水凝胶(T-Ac-Zn);通过扫描电镜(TEM)、透射电镜(SEM)等对 T-Ac-Zn 形貌进行表征,并用荧光光谱、红外光谱和圆二色谱(CD)等研究了 T-Ac-Zn 的成胶机理。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

核磁共振谱仪(AMX-500,瑞士 Bruker 公司),紫外—可见分光光度计(UV-4500,日本 Hitachi 公司),傅里叶变换红外光谱仪(AVATAR360,美国菲尼根公司),扫描电镜(JEOL JEM-2010,日本 JEOL 公司),透射电镜(T20 FEI TECNAI G 2,美国 FEI 公司),流变仪(AR 2000,美国 Nicolet 公司)

D/L-色氨酸(上海阿拉丁试剂公司),4-吡啶甲醛(希恩思生化科技有限公司),其它试剂均为市售分析纯试剂,去离子水使用 Milli-Q 纯水仪制备。

1.2 实验方法及步骤

1.2.1 化合物 T-Ac 的合成

称量 D-色氨酸(或 L-色氨酸)(2 mmol, 0.4 g)和氢氧化钾(2 mmol, 0.11 g),用去离子水溶解,缓慢加入 4-吡啶甲醛(0.24 g)的乙醇溶液,35 °C 水浴中反应,随着反应的进行,反应液的颜色逐渐变深.反应 2 h 后用冰浴进行冷却约 30 min,缓慢加入硼氢化钠的水溶液,继续反应 3 h 后.再滴加体积浓度为 50% 的醋酸水溶液至 pH 4~5,继续反应 3 h.反应完毕,过滤,二次去离子水和乙醇洗涤,重结晶,干燥,即可得白色粉末状化合物 T-Ac, 0.52 g, 产率 81.3%. MS (ESI):

calc. for $C_{17}H_{17}N_3O_2$ 295.13; observed 296.04 [$M + H$]⁺. ¹H NMR (500 MHz, D_2O): —CH₂ (2.97, dd, 2H). —CH (3.29, t, $J = 6.7$ Hz, 1H), —CH₂ (3.66, dd, 2H), In—H (6.98~7.13, m, 6H), py-H (7.42, dd, 2H), py-H (8.28, dd, 2H).

1.2.2 金属水凝胶 T-Ac-Zn 的制备

移取 200 μ L 浓度为 0.1 mol/L 的 T-Ac 溶液与 100 μ L 同样浓度的 Zn^{2+} 溶液混合,调整溶液 pH 至近中性,无需进行加热和超声,只需要经过简单的震荡瞬间就可以形成白色不透明的金属水凝胶 T-Ac-Zn (图 1)。

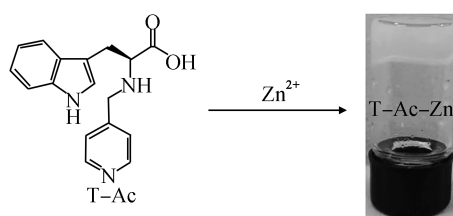


图 1 金属水凝胶 T-Ac-Zn 的制备

Fig.1 Synthesis of T-Ac-Zn metallohydrogel

1.2.3 金属水凝胶 T-Ac-Zn 的各种表征

1) 形貌表征:扫描电子显微镜(SEM):首先处理硅片,用 N_2 吹干;然后移取少量 T-Ac-Zn 金属水凝胶,均匀涂在硅片上,将样品放冰箱中冷冻,接着转入真空冷冻干燥机内进行干燥.干燥后的样品放入干燥器待测.真空环境下进行 SEM 观测。

透射电子显微镜(TEM):移取约 3 μ L T-Ac-Zn 金属水凝胶样品均匀地滴到铜网上,红外灯下烘干后,进行 TEM 测试。

2) 流变学研究:采用型号 AR 2000 的流变仪对 T-Ac-Zn 凝胶的粘弹性质等进行流变学研究.实验中使用的平行板直径为 50 mm,间隙设为 0.2 mm,温度为 25 °C。

3) 红外检测:用 KBr 压片法,在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 波数范围内对样品进行红外光谱扫描。

4) 圆二色谱(CD)表征:分别对 T-Ac 溶液和 T-Ac 与 Zn^{2+} 的混合溶液进行圆二色谱测试,记录 200~600 nm 的 CD 信号。

5) 荧光光谱研究:将待测溶液 T-Ac 和 T-Ac-Zn 分别置于比色皿,并记录 300~800 nm 的荧光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 金属水凝胶 T-Ac-Zn 的刺激响应性研究

金属水凝胶 T-Ac-Zn 与绝大多数水凝胶一样

具有良好的多重刺激响应性(见图2).当往金属水凝胶 T-Ac-Zn 中加入三氟乙酸(TFA)后,凝胶发生垮塌变成无色透明溶液;但往该透明溶液中加入浓氨水后,体系又可恢复至凝胶状态.当往凝胶中加入等当量的乙二胺四乙酸钠 EDTA 后,体

系变得澄清,说明 EDTA 比 T-Ac 具有更强的配位能力,并导致凝胶发生垮塌;往垮塌的凝胶体系中再加入 Zn^{2+} 后,凝胶再次形成,这充分说明 Zn^{2+} 在凝胶形成过程中的重要性.

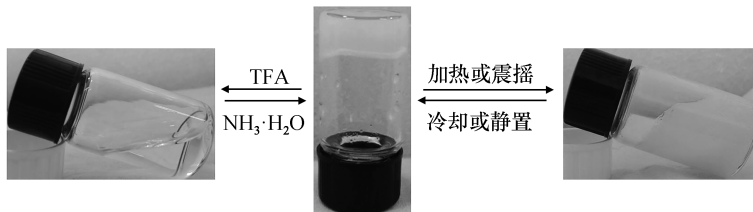


图2 T-Ac-Zn 金属水凝胶对酸碱、热、机械力等的可逆性响应图

Fig.2 Gel-sol transitions of the T-Ac-Zn metallohydrogel triggered by various stimuli (Thermal, mechanical, pH, respectively)

金属水凝胶 T-Ac-Zn 是不能自由流动的白色不透明胶冻状物质,对其进行剧烈的震荡,金属水凝胶由半固态变成了可以流动的粘稠液体.当震荡停止后一小会儿,可流动的粘稠液体又可以恢复成自支撑的水凝胶.发生这种变化的原因有可能是,剧烈的震荡破坏了原来凝胶完美的网络结构,锁住的水分从损坏的网络结构中流出,从而使凝胶变成了粘稠液体状.当把流动的粘稠液放置一段时间后,受到破坏的网络结构残片又缓慢自组装形成有序结构,重新锁住水分子并恢复到凝胶状态.对该凝胶体系进行加热,凝胶也会变成溶胶状;当温度降低至室温,放置一段时间后,T-Ac-Zn 体系也能恢复到凝胶状态,这说明热对凝胶的网络结构没有造成永久的破坏,而

是在低温的条件下慢慢恢复.这些实验结果表明,金属水凝胶 T-Ac-Zn 具有良好的对酸碱、化学物质、热、机械力等可逆响应性,有望制成智能型软材料.

2.2 流变学研究

凝胶是介于固态、液态之间的半胶冻状物质,凝胶强度的强弱、粘弹性的大小都可以利用流变学数据进行比较.由图3(a)的频率扫描(dynamic frequency sweep, DFS)可以发现,金属水凝胶 T-Ac-Zn 的储能模量 G' 在测定范围内都大于其损耗模量 G'' ,表明该凝胶具有较好的粘性.时间扫描(dynamic time sweep, DTS)流变曲线(图3(b))显示, G' 和 G'' 的数值在测试过程中几乎保持不变,表明凝胶具有良好的稳定性.

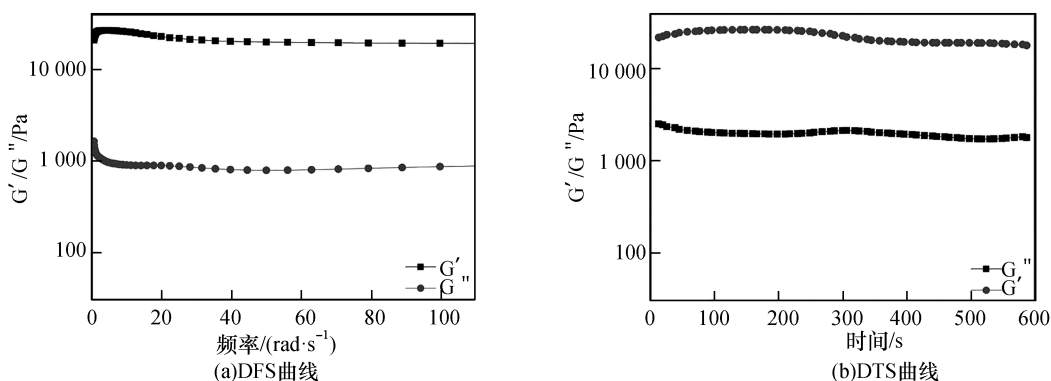


图3 T-Ac-Zn 金属水凝胶的 DFS 曲线和 DTS 曲线

Fig.3 Dynamic frequency sweep (DFS) and Dynamic time sweep (DTS) of T-Ac-Zn metallohydrogel

2.3 金属水凝胶 T-Ac-Zn 的形成机理

2.3.1 金属水凝胶 T-Ac-Zn 的微观形貌研究

单独的凝胶因子 T-Ac 在水溶液中不能自组装

形成凝胶,通过扫描电镜(SEM)发现其形成比较稀疏的棒状纤维(图4(a));而 Zn^{2+} 的加入,改变了其聚集状态,宏观上由溶液变成了白色不透明的

金属水凝胶.通过 SEM 图(图 4(b))和透射电镜(TEM)图(图 4(c))发现,与单独的 T-Ac 相比,金属水凝胶 T-Ac-Zn 的微观结构也发生了非常显著的变化,由原来的单根纤维变成了排列紧密、相互缠绕的三维(3D)纤维网络结构.加入 Zn^{2+} 后使凝胶体系的微观形貌发生如此变化的可能原因是: Zn^{2+} 与凝胶因子 T-Ac 发生了配位反应, Zn^{2+} 作为

桥梁把单根的纤维连接在一起构成相互交织的网络结构;同时在凝胶体系中的氢键、 $\pi-\pi$ 堆积及金属—金属相互作用等非共价键作用力的协调作用下,体系进一步组装形成更加紧密的 3D 纤维网络结构.图 4(b)和图 4(c)结果显示,金属水凝胶 T-Ac-Zn 中纳米纤维的直径为 30~90 nm,长度达到几微米甚至十几微米以上.

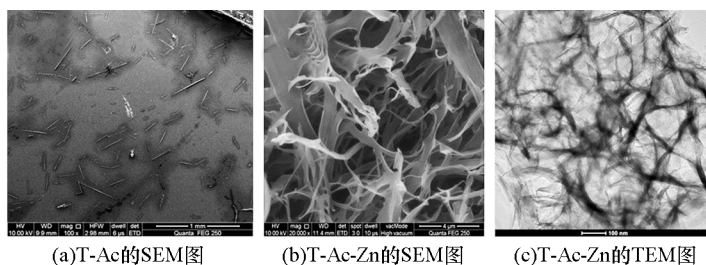


图 4 T-Ac 和 T-Ac-Zn 的 SEM 图以及 T-Ac-Zn 的 TEM 图

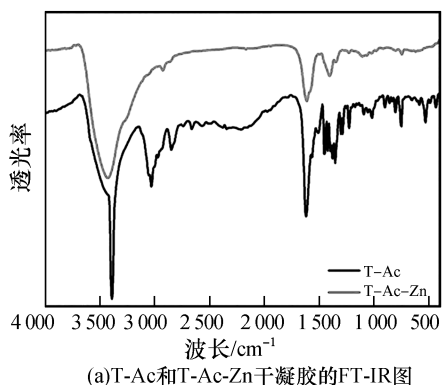
Fig.4 Scanning electron microscope (SEM) images of T-Ac and T-Ac-Zn metalhydrogel, Transmission electron microscope (TEM) image of T-Ac-Zn metalhydrogel

2.3.2 光谱研究

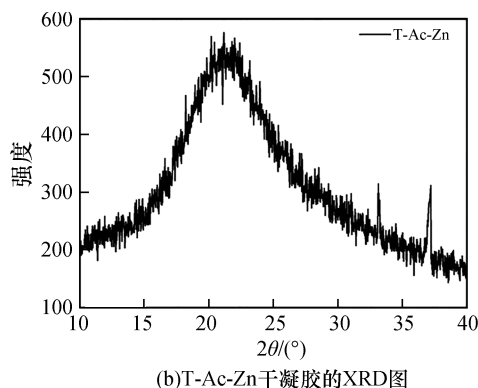
1) 红外光谱和 X 射线衍射 (XRD)

图 5(a)的红外光谱结果显示 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰由 $3\,389\text{ cm}^{-1}$ 蓝移到了 $3\,426\text{ cm}^{-1}$,同时 $3\,029\text{ cm}^{-1}$ ($\nu-\text{COOH}$) 处的峰消失了,这些变化说明,凝胶因子 T-Ac 中氨基氮原子以及羧基氧原子作为配位原子参与了与 Zn^{2+} 的配位反应;另

外,吡啶环骨架的伸缩振动峰由 $1\,619\text{ cm}^{-1}$ 位移到了 $1\,612\text{ cm}^{-1}$,这说明吡啶氮原子在凝胶的形成过程中也起到了非常重要的作用.XRD 图 5(b)中出现了一个代表凝胶特有多孔结构的常见宽峰 ($2\theta = 20^\circ$);另外还有一个能表明 T-Ac-Zn 金属水凝胶中存在强烈的分子间氢键作用的衍射峰 $d = 0.23\text{ nm}$.



(a) T-Ac 和 T-Ac-Zn 干凝胶的 FT-IR 图



(b) T-Ac-Zn 干凝胶的 XRD 图

图 5 T-Ac 和 T-Ac-Zn 干凝胶的 FT-IR 图以及 T-Ac-Zn 干凝胶的 XRD 图

Fig.5 FT-IR spectra of T-Ac (up) and T-Ac-Zn xerogel (bottom), XRD pattern of T-Ac-Zn xerogel

2) 荧光光谱和圆二色谱 (CD)

通过荧光光谱发现,往 T-Ac 中加入 Zn^{2+} 后, T-Ac 的荧光强度明显减弱(图 6(a)),这说明 T-Ac 和 Zn^{2+} 之间发生了配位作用与能量转移,导致 T-Ac 的荧光发生淬灭;而 CD 信号则明显增强(图 6(b)),表明 Zn^{2+} 的加入,加强了凝胶体系中

的 $\pi-\pi$ 堆积作用,从而有助于形成更加有序的纤维网络结构.

综合以上实验结果可知,往 T-Ac 中加入 Zn^{2+} 后,二者首先发生配位作用生成配合物,然后生成的配合物之间利用分子间的氢键、 $\pi-\pi$ 堆积作用、金属—金属相互作用等非共价键作用力

自组装形成具有三维纤维网络结构的金属水凝胶

T-Ac-Zn.

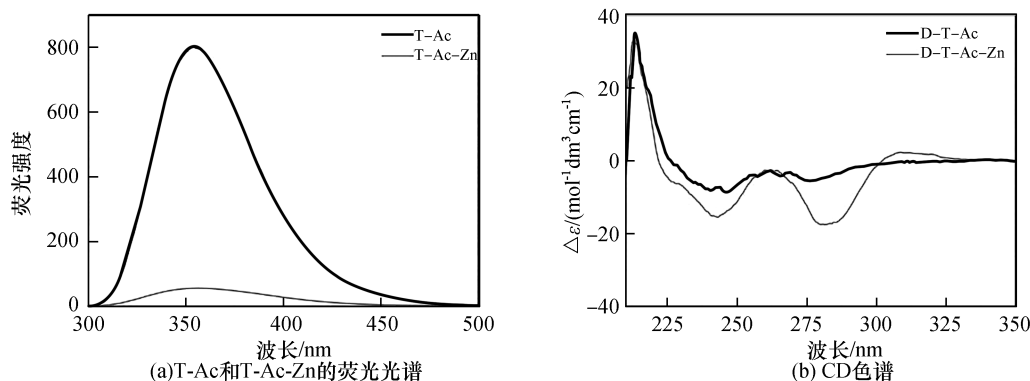


图6 T-Ac 和 T-Ac-Zn 的荧光光谱以及 CD 色谱

Fig.6 Fluorescence spectra of T-Ac (up) and T-Ac-Zn (bottom), CD signals for T-Ac (up) and T-Ac-Zn (bottom)

3 结 论

本研究通过简单、绿色的实验方法制备得到了一种具有三维纤维网络结构的超分子金属水凝胶 T-Ac-Zn, 该凝胶呈白色不透明状。红外光谱、荧光光谱、圆二色谱、X 衍射光谱等实验方法证实, 凝胶因子 T-Ac 和 Zn^{2+} 混合后会发生配位反应, 并通过分子间的氢键、 $\pi-\pi$ 堆积等非共价键作用力自组装形成金属水凝胶 T-Ac-Zn, 该凝胶对外界条件的改变具有良好的刺激响应性, 有望成为有潜在应用价值的软材料。

参考文献:

- [1] LUO R C, LIM Z H, LI W, et al. Near-infrared light triggerable deformation-free polysaccharide double network hydrogels[J]. Chemical communications, 2014, 50(53): 7052-7055.
- [2] BARCAN G A, ZHANG X, WAYMOUTH R M. Structurally dynamic hydrogels derived from 1,2-Dithiolanes[J]. Journal of the American chemical society, 2015, 137(17): 5650-5653.
- [3] ASENATH-SMITH E, HOVDEN R, KOURKOUTIS L F, et al. Hierarchically structured hematite architectures achieved by growth in a silica hydrogel[J]. Journal of the American chemical society, 2015, 137(15): 5184-5192.
- [4] LIU M, ISHIDA Y, EBINA Y, et al. An anisotropic hydro-

gel with electrostatic repulsion between cofacially aligned nanosheets[J]. Nature, 2015, 517(7532): 68-72.

- [5] LEE J H, PARK J, PARK J W, et al. Supramolecular gels with high strength by tuning of calix[4]arene-derived networks[J]. Nature communications, 2015, 6: 6650-6658.
- [6] FULLENKAMP D E, HE L, BARRETT D G, et al. Mussel-Inspired histidine-based transient network metal coordination hydrogels[J]. Macromolecules, 2013, 46(3): 1167-1174.
- [7] FANG W, LIU X, LU Z, et al. Photoresponsive metallohydrogels based on visual discrimination of the positional isomers through selective thixotropic gel collapse[J]. Chemical communications, 2014, 50(25): 3313-3316.
- [8] WANG X, HE T, YANG L, et al. A Co^{2+} -selective and chirality-sensitive supermolecular metallohydrogel with a nanofiber network skeleton[J]. Nanoscale, 2016, 8(12): 6479-6483.
- [9] WANG X J, WEI C W, HE T, et al. Pb^{2+} -specific metallohydrogel based on tryptophan-derivatives: preparation, characterization, multi-stimuli responsiveness and potential applications in wastewater and soil treatment[J]. RSC advances, 2016, 6(84): 81341-81345.
- [10] MA J, WANG X, HE T, et al. In situ hybridization of CoOX nanoparticles on N-doped graphene through one step mineralization of co-responsive hydrogels[J]. Dalton transactions, 2017, 46(19): 6163-6167.

(责任编辑: 扶文静)