

功能性有机低分子凝胶

刘 平 冯桂菊 张雅敏 胡建华 周小平 赵其中 邓文基[#] 童 真

(华南理工大学 材料科学研究所 [#]华南理工大学应用物理系 广州 510640)

摘 要 从有目的地设计、合成功能性有机低分子凝胶化合物, 继而探索有机低分子凝胶的应用角度出发, 综述了功能性有机低分子凝胶的最新研究进展。

关键词 有机低分子凝胶 功能性材料

Functional Organogels

Liu Ping, Feng Guiju, Zhang Yamin, Hu Jianhua, Zhou Xiaoping, Zhao Qizhong, Deng Wenji[#], Tong Zhen

(Research Institute of Materials Science, [#]Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The development of low molecular mass gelators used as functional materials is reviewed.

Key words Low molecular mass gelator, Functional materials

高分子凝胶的研究不仅在理论上, 而且在实际应用中已日臻完善^[1~5], 而有机低分子凝胶的研究相对较少, 其实际应用几乎没有。有机低分子具有确定的分子量, 且分子结构易于设计, 近年来, 有机低分子凝胶的研究正逐渐被引起重视。能够与有机溶剂形成有机低分子凝胶的化合物包括胆甾醇类衍生物和氨基酸类衍生物等^[6~12]。有机低分子凝胶的形成是由于形成了三维网络结构, 在三维网络结构中存在大量的液体, 而三维网络结构的形成是由于有机低分子之间弱的相互作用所致。这不同于高分子凝胶, 高分子凝胶一般是基于分子之间存在着共价键而导致交联形成三维网络结构。

目前, 有机低分子凝胶的研究主要侧重于有机低分子化合物能够同哪些有机溶剂形成凝胶, 最突出的研究成果是基本上确定了形成有机低分子凝胶的驱动力, 它包括: 氢键、 π - π 相互作用、静电力以及疏水力。而有目的地设计、合成功能性有机低分子凝胶化合物, 继而探索有机低分子凝胶应用方面的研究, 则非常少。

本文将从有目的地设计、合成功能有机低分子凝胶化合物, 继而探索有机低分子凝胶的应用角度出发, 综述功能性有机低分子凝胶的最新研究进展。

1 可用于传感器的功能性有机低分子凝胶

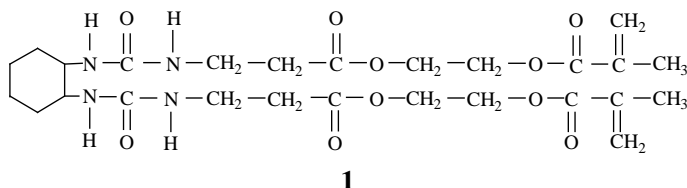
一般情况下, 有机低分子凝胶在常温下保持的时间不长, 经过放置后会变成结晶或沉淀。

刘 平 男, 41 岁, 博士, 副教授, 从事有机高分子材料研究。E-mail: mcpliu@scut.edu.cn

教育部留学回国人员科研启动基金、科技部基础研究重大项目前期研究专项基金(2001-CCA03500)、人事部留学人员科技活动项目择优资助项目

2003-10-17 收稿, 2004-02-21 接受

这种现象不利于有机低分子凝胶的应用。为了改善这一缺陷,荷兰 Groningen 大学的 Feringa 研究组^[13~15]设计、合成了一种既可以与有机溶剂形成凝胶,又可以聚合的二脲基环己烷衍生物(1)。在常温下,1 不溶于一般的有机溶剂,当加热到 50~80 时可以溶解在一般的有机溶剂,如环己烷、苯、四氢萘等;而当冷却到室温时,形成光学透明的凝胶,凝胶化浓度在 2~20mg/mL,这种凝胶可以保存 1~10d。红外光谱测定了 N-H 基团在凝胶和干凝胶状态下的伸缩振动吸收峰位置的变化,结果表明,氢键在凝胶的形成过程中起着重要作用。



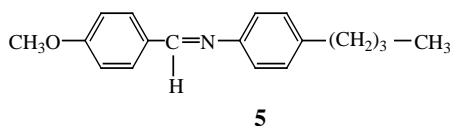
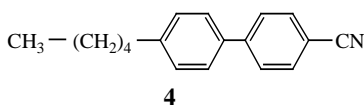
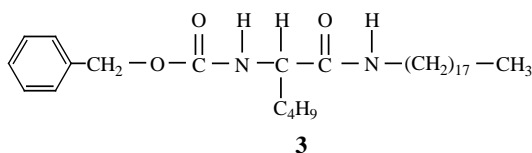
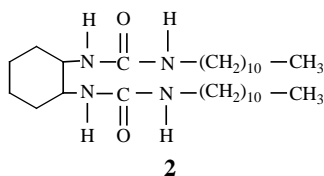
在 1 的凝胶体系中加入光引发剂后,进行辐照聚合,辐照聚合后的凝胶,其稳定性要比未聚合凝胶的稳定性高,在 135 下也能稳定存在。稳定时间也比未聚合凝胶的要长。Feringa 等提到这种凝胶可以用于传感器的制作,但如何制作以及所制作的传感器的性能研究还未见报道。

2 功能有机低分子液晶凝胶

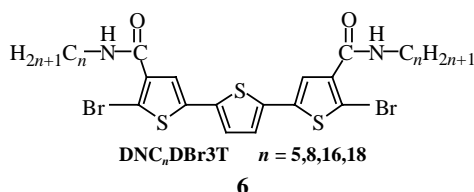
有机低分子液晶凝胶是指凝胶呈现出各向异性。有机低分子液晶凝胶既不同于真正意义上的热致液晶,也不同于溶致液晶,该研究还处于起步阶段。有机低分子液晶凝胶有望在显示材料、存储材料方面的应用上取得突破。

日本东京大学的加藤隆史^[16~19]及其合作者日本信州大学的英谦二、日本九州大学的梶山千里设计、合成了两类有机低分子凝胶化合物,(1*R*,2*R*)-二酰胺基环己烷(2)和氨基酸衍生物(3)。2 和 3 可以和一般的有机溶剂形成有机低分子凝胶。他们制备液晶凝胶的方法是将 2 或 3 和常用的向列型室温液晶(4 或 5)混合在都能够溶解的有机溶剂中,加热使它们溶解,然后蒸发除去有机溶剂,冷却得到液晶凝胶。

化合物 3 和向列型室温液晶 4 所形成的液晶凝胶在施加电压的情况下,其响应时间为 6ms,而单独的向列型室温液晶 4 的响应时间为 12ms,也就是说液晶凝胶的响应时间要比单独液晶的响应时间快 2 倍。其原因可能是液晶在凝胶状态下具有高度的取向性,液晶凝胶取向性要比单独液晶的取向性好。



笔者^[20,21]在对有机低分子凝胶研究的基础上,设计、合成了含齐聚噻吩骨格的新型化合物 *N,N'*-双烷基-5,5"-二溴基-2,2':5',2"-三噻吩-4,4"-二酰胺(**6**),这类新型化合物的特点是,它既具有液晶的性质,同时也可以同有机溶剂形成低分子凝胶。



示差扫描量热法(DSC)测定的结果及偏光光学显微镜观察的结果显示, $\text{DNC}_{18}\text{DBr3T}$ 、 $\text{DNC}_{16}\text{DBr3T}$ 、 $\text{DNC}_8\text{DBr3T}$ 具有近晶 A 相液晶性质。凝胶化性能研究的结果发现, $\text{DNC}_n\text{DBr3T}(n=8,16,18)$ 可以同正十二烷、正十四烷及十氢化萘形成凝胶。偏光光学显微镜的观察发现, $\text{DNC}_n\text{DBr3T}(n=8,16,18)$ 与十氢化萘所形成的凝胶呈现出各向异性,即形成液晶凝胶。

根据上述的研究结果,笔者制备了含齐聚噻吩骨格的液晶凝胶。制备方法与加藤隆史的方法不同点是,采用具有液晶性质的化合物直接与有机溶剂形成液晶凝胶。

3 功能性有机低分子凝胶作为制备纳米结构材料的模板

有机低分子凝胶的形成一般是由分子间氢键、 π - π 相互作用、静电力以及疏水力等造成的,而凝胶的聚集态结构呈纤维状,纤维状聚集体的直径在纳米范围。这个结果给了研究者一个启示,是否有机低分子凝胶可以作为模板来制备纳米结构材料呢?

美国 Georgetown 大学的 Weiss 研究组^[22,23]设计、合成了一种胺类有机低分子化合物(**7**),**7** 可以和一般的有机溶剂形成凝胶,也可以和部分高分子单体形成凝胶。他们利用 **7** 和高分子单体形成的凝胶,成功制备了一种高分子膜,这种膜呈多孔状,且孔的直径在纳米范围。他们的制作方法如图 1 所示。

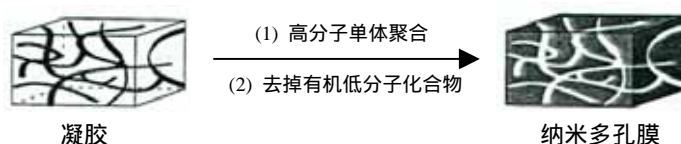
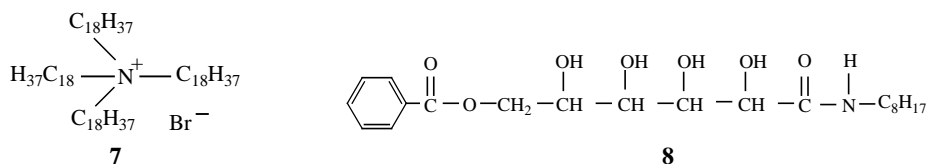


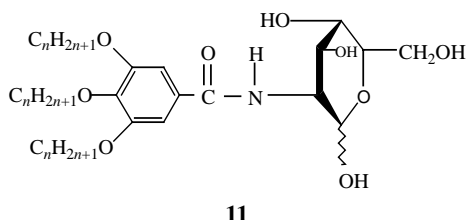
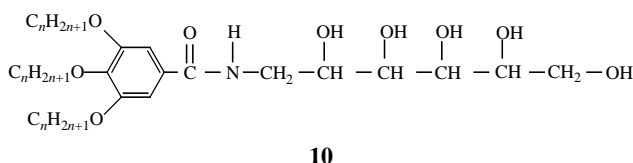
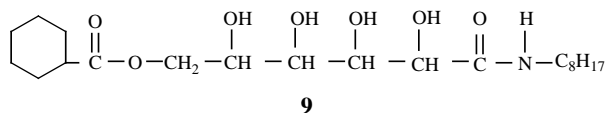
图 1 纳米多孔膜的制备

Fig.1 Preparation of nanometer porous membranes

首先将化合物 **7** 在加热情况下溶解在高分子单体(如甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯,其中含有引发剂)中,然后冷却形成凝胶。对所形成的凝胶进行光照聚合,聚合后去掉化合物 **7**,即得到高分子纳米多孔膜。

荷兰 Nijmegen 大学的 Nolte 研究组及德国 Ulm 大学的 Möller 研究组分别合成了有机低分子凝胶化合物 **8**、**9**^[24]及 **10**、**11**^[25],他们用与 Weiss 研究组类似的方法制备了高分子纳米多孔膜。

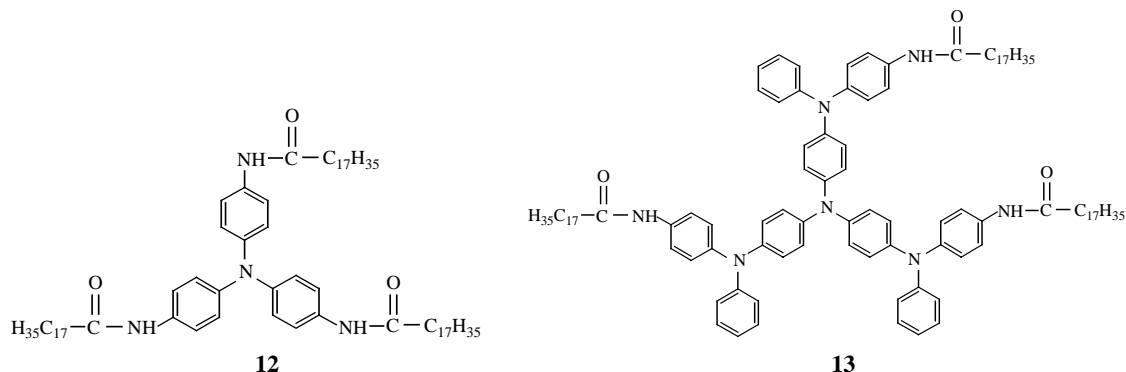




4 电致变色功能性有机低分子凝胶

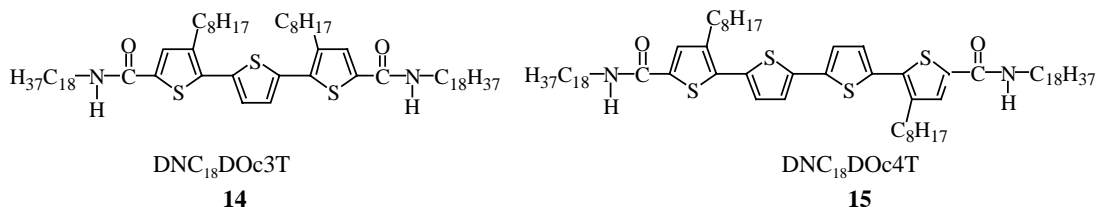
通常有机膜必须在液体电解质中才能电致变色，因此在制成器件时难以封装。而凝胶是处于液体和固体之间的状态，用凝胶组装成电致变色器件将有可能克服有机膜必须在液体电解质中才能电致变色以及其难以封装的困难。为此，研究者开展了电致变色功能性有机低分子凝胶的研究。

日本大阪大学的城田靖彦^[26~28]设计、合成了两种三苯胺类衍生物 **12** 和 **13**。这两种三苯胺类衍生物可以和多种有机溶剂形成有机低分子凝胶。



由 **12** 和 **13** 所形成的凝胶和 ITO 玻璃组装成的器件，在施加 +3V 的电压时，凝胶的颜色分别由无色变为绿色及由黄色变为深绿色，当再次施加 -3V 电压时，凝胶的颜色又由绿色变为无色及深绿色变为黄色。这种在电场作用下凝胶颜色的变化是可逆的。分别测定施加正负电压后凝胶颜色发生变化时的紫外吸收光谱发现，当施加正电压时，**12** 所形成的凝胶在 800、670、410nm 处有三个吸收峰，**13** 所形成的凝胶在 1200、450nm 处有两个吸收峰，当施加负电压时，这些吸收峰消失。

笔者设计^[29,30]、合成了含齐聚噻吩骨格的新型化合物 *N,N'*-双十八烷基-5,5''-(3,3''-双辛烷基-2,2':5',2''-三噻吩)二酰胺 (**14**, DNC₁₈DOc3T) 及 *N,N'*-双十八烷基-5,5''-(3,3''-双辛烷基-2,2':5',2''-5'',2'''-四噻吩)二酰胺 (**15**, DNC₁₈DOc4T)。**14** 和 **15** 能够和多种有机溶剂形成有机低分子凝胶。通过测定凝胶随温度变化的红外光谱、核磁共振氢谱、紫外光谱,揭示出形成有机低分子凝胶的驱动力不仅有分子间氢键,而且 π - π 相互作用也是一个非常重要的因素。偏光光学显微镜、扫描电子显微镜显示出有机低分子凝胶呈三维网络结构。



在对 **14** 和 **15** 凝胶化性能研究的基础上,对其也进行了凝胶电致变色的研究,为了研究 **14** 凝胶体系在电场作用下的电致变色性质,笔者专门设计了一种既易于观察电致变色,又可以直接测定紫外吸收光谱的电解槽。电解槽的厚度约为 1mm。槽的一边为无色透明玻璃,另一边为部分涂有 ITO 的玻璃,此 ITO 玻璃作为工作电极,槽中放置直径为 0.15mm 的 Pt 线作为对电极。将 **14** 凝胶置于电解槽中,进行观察和测定,当所施加的电压为 +4V 时,凝胶的颜色从本身具有的黄色变为浅红色;当所施加的电压为 -4V 时,凝胶的颜色从浅红色变为本身具有的黄色。同时测定施加正负电压及凝胶颜色发生变化时的紫外吸收光谱可以看到,当施加正电压时,596nm 处有一吸收峰,当施加负电压时,此吸收峰消失。

5 展望

有机低分子凝胶作为功能性材料的应用研究还处于起步阶段,由于形成有机低分子凝胶的化合物具有结构可设计性及与有机溶剂所形成的凝胶具有热可逆性这两大特点,使得有机低分子凝胶在未来的应用领域具有非常大的应用前景。从目前的研究情况来看,利用形成有机低分子凝胶的化合物具有结构可设计性这一特点,液晶凝胶将有望在制备高度取向的纳米结构材料(如纳米分子线)方面的应用取得突破。另外,利用形成有机低分子凝胶的化合物与有机溶剂所形成的凝胶具有热可逆性这一特点,有机低分子凝胶作为功能性材料在电致变色和传感器方面将得到应用。

参考文献

- [1] Y Osada, J P Gong. Adv. Mater., 1998, 10: 827~837.
- [2] Y Osada, H Okuzaka, H Hori. Nature, 1992, 355: 242~244.
- [3] Y Osada, A Matsuda. Nature, 1995, 376: 219~221.
- [4] 陈敬禄, 薛奇. 高等学校化学学报, 2001, 22: 1776~1777.
- [5] 纪仕辰, 丁建东. 高等学校化学学报, 2001, 22: 1254~1255.
- [6] Y C Lin, B Kachar, R G Weiss. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 5542~5551.
- [7] K Hanabusa, K Okui, K Karaki et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992: 1371~1373.
- [8] K Hanabusa, J Tange, Y Taguchi et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993: 390~392.
- [9] K Hanabusa, Y Naka, T Koyama et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994: 2683~2684.
- [10] K Murata, M Aoki, T Suzuk et al. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 6664~6676.

- [11] L Lu , R G Weiss. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996: 2029~2030.
- [12] Y Yasuda, E Iishi, H Inada et al. Chem. Lett., 1996: 575~576.
- [13] M de Loos, J V Esch, B L Feringa. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 12675~12676.
- [14] J Mitch. C&EN, 1998: 34~35.
- [15] J V Esch, B L Feringa. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 2263~2267.
- [16] T Kato, T Kutsuna, K Hanabusha et al. Adv. Mater., 1998, 10: 606~608.
- [17] H Abe, H Kikuchi, T Kjiyama et al. Polymer Preprints Japan, 1998, 47: 2316~2317.
- [18] 加藤隆史. 应用物理, 1999, 68: 541~545.
- [19] N Mizoshita, K Hanabusha, T Kato. Displays, 2001, 22: 33~37.
- [20] P Liu, H Nakano, Y Shiota. Liq. Cryst., 2001, 28: 581~589.
- [21] 刘 平, 胡建华, 周小平 等. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31: 11~15.
- [22] L-D Lu, R G Weiss. Chem. Commun., 1996: 2029~2030.
- [23] W-Q Gu, L-D Lu, G B Chapman et al. Chem. Commun., 1997: 543~544.
- [24] R J H Hafkamp, B P A Kokke, I M Danke et al. Chem. Commun., 1977: 545~546.
- [25] U Beginn, S Keinath, M Möller. Macromol. Chem. Phys., 1998, 199: 2379~2383.
- [26] Y Yasuda, M Takebe, H Fukumoto et al. Adv. Mater., 1996, 8: 740~741.
- [27] T Kamiyama, Y Yasuda, Y Shiota. Polym J., 1999, 31: 1165~1170.
- [28] Y Yasuda, T Kamiyama, Y Shiota. Electrochim Acta, 2000, 45: 1537~1541.
- [29] P Liu, Y Shiota, Y Osada. Polym. Adv. Technol., 2000, 11: 512~517.
- [30] 刘 平, 童 真, 邓文基. 高等学校化学学报, 2002, 23: 1632~1637.